

ДОКЛАДЫ

АКАДЕМИИ НАУК СССР

ВЫХОДЯТ ТРИ РАЗА В МЕСЯЦ

Редакционная коллегия: акад. Л. А. Ардимович, акад. А. Г. Бетехтин, акад. С. А. Векшинский, акад. А. Н. Колмогоров (зам. главного редактора), акад. А. Л. Курсанов, акад. С. А. Лебедев, акад. И. Н. Назаров, акад. А. И. Опарин (главный редактор), акад. Е. Н. Павловский, акад. Л. И. Седов, акад. Н. М. Страхов, акад. А. Н. Фрумкин (зам. главного редактора)

25-й ГОД ИЗДАНИЯ

1957

Том 115, № 3

СОДЕРЖАНИЕ

МАТЕМАТИКА

	Стр.
К. А. Багриновский и С. К. Годунов. Разностные схемы для многомерных задач	431
М. С. Горнштейн. Численное решение алгебраических и трансцендентных уравнений.	434
Г. Е. Джемс-Леви. Бесквадратное номографирование.	438
Л. В. Канторович. О методах анализа некоторых экстремальных планово-производственных задач.	441
А. Ф. Лаврик. О представлении чисел в виде суммы простого числа и степени заданного целого числа.	445
О. Б. Лыкова. О поведении решений системы дифференциальных уравнений в окрестности изолированного статического решения.	447
В. П. Михайлов. Об аналитическом решении задачи Гурса для системы дифференциальных уравнений.	450
Б. Л. Рождественский. О системах квазилинейных уравнений.	454
П. П. Рыбин. О сходимости рядов, получаемых при решении нелинейных интегральных уравнений.	458
Л. А. Сахнович. О приведении несамосопряженных операторов к диагональному виду.	462
К. М. Фишман. К вопросу о представлении некоторых классов аналитических функций.	466
М. Ш. Флексер. Асимптотическое поведение спектральной матрицы оператора теории упругости.	470

ТЕОРИЯ УПРУГОСТИ

К. Н. Шевченко. Упруго-пластическая деформация плоскости, вызванная действием сосредоточенной силы.	473
---	-----

ФИЗИКА

С. И. Брагинский. О типах колебаний плазмы в магнитном поле.	475
И. Г. Исмаилзаде. Рентгенографическое исследование влияния одностороннего давления на структуру поликристаллического титаната бария.	479
М. С. Косман и Э. В. Бурсиан. Окрашивание монокристаллов $BaTiO_3$	483

И. А. Мухтаров. Микроволновый спектр 1,2-фторхлорэтана	Стр. 486
Б. И. Степанов и П. А. Апанасевич. Естественный контур уровней энергии	488
Э. В. Фрисман и Э. Н. Архипова. Зависимость знака двойного лучепреломления в потоке от концентрации раствора полимера	491

ГЕОФИЗИКА

С. Г. Богуславский. Зависимость коэффициента турбулентности от параметров морских волн.	494
Л. Н. Гутман. Применение метода длинных волн в задаче обтекания гор	497

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

В. А. Казанцев. Исследование K -края поглощения хрома в α - и σ -фазах системы сплавов Fe—Cr	501
Р. Б. Розенбаум и О. М. Тодес. Стесненное падение шара в цилиндрической трубке.	504

ХИМИЯ

В. Ф. Абросенкова, Г. И. Логгинов и П. А. Ребиндер. Связывание извести в гидросиликат кальция при нормальных условиях	509
М. И. Кабачник и Ю. М. Поликарпов. О таутомерии дифенилфосфита	512
В. А. Кропачев, Б. А. Долгоплюс и Н. И. Николаев. Комплексообразование и структура цепи при полимеризации дивинила литийбутилом	516
Ник. А. Несмеянов и О. А. Реутов. Влияние заместителей на силу ферроцен-карбоновых кислот.	518
А. Д. Петров, Л. Л. Шуковская, С. И. Садыхаде и Ю. П. Егоров. Синтез и дегидратация неопределенных кремнийсодержащих спиртов.	
М. М. Шемякин, Ф. А. Менделевич, А. М. Симонов и В. Б. Петринска. Таутометрия арилизотрополонов.	526

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. Б. Евстигнеев и В. А. Гаврилова. Исследование природы первичной фотовосстановленной формы хлорофилла и его аналогов с применением D_2O	530
В. А. Золотов. Межкристаллитные прослойки в гипсе	534
З. В. Иевлева и П. А. Теснер. Образование ацетилена при неполном горении метана в кислороде.	537
И. И. Моисеев и Я. К. Сыркин. О механизме гидратации олефинов в водных растворах сильных кислот.	541
К. В. Нельсон и И. Я. Поддубный. Исследование структуры молекулярных цепей полиизопренов по инфракрасным спектрам поглощения	545
Р. М. Перская и И. А. Зайденман. О жидкостных диффузионных электродах	548
Е. И. Покровский и М. В. Волькенштейн. Исследование изотактического полипропилена методом инфракрасных спектров	552
Д. В. Сокольский и С. Т. Безверхова. Зависимость каталитической активности скелетного никеля от условий активации водорода	554
В. Г. Хомяков, С. С. Кругляков и Н. А. Изгарышев. Электрохимическое окисление β -пиколина.	557
В. Я. Черных, С. Я. Пшежецкий и Г. С. Тюриков. Кинетика разложения перекиси водорода под действием гамма-излучения	560
Е. А. Шилов и Д. Ф. Миронова. Некоторые особенности кинетики присоединения йодистого водорода к ненасыщенным соединениям	564
Г. В. Штейнберг и В. С. Багоцкий. Некоторые особенности катодного восстановления хромовой кислоты на угольном электроде	568

БИОХИМИЯ

Е. Е. Шимонова. Сравнительное излучение свойств тромботропина, Ас-глобулина и фактора VII.	572
--	-----

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

М. Ф. Нагиев, Т. Н. Шахтактинский и П. В. Карамзин. Развитие теории рециркулярных процессов.	576
К. М. Тютин и Н. Т. Кудрявцев. Электролитическое осаждение сплава олово-никель из хлорид-фторидных растворов	580
Н. Е. Филоненко, И. В. Лавров, С. В. Андреева и Р. Л. Певзнер. О глиноземистой шпинели $AlO \cdot Al_2O_3$	583

Д. М. Чижиков, Я. Я. Слободской и Ю. В. Цветков. О каталитическом действии цинка на разложение окиси углерода	586
---	-----

ГЕОЛОГИЯ

Д. Е. Айзенберг и Н. Е. Бражникова. О корреляции нижнекаменноугольных отложений Донбасса и других районов Русской платформы	589
В. С. Заспелова. Возраст верхних угленосных свит Карагандинского бассейна по листоногим ракообразным.	593
Г. Н. Комардинкина. Келловейские отложения центральной части Северного Кавказа.	597
А. Л. Книппер. Геосинклинальные фосфориты в южном Улу-тау Центрального Казахстана.	601
В. Б. Соллогуб. К вопросу о юго-западной границе Русской платформы	605
Н. М. Чумаков. Тектоника юго-западной части Вилуйской впадины	609

ГИСТОЛОГИЯ

Т. А. Синицына. Об экспериментальном атеросклерозе у кур	613
--	-----

ЭКОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

В. М. Зубарев. К вопросу о взаимоотношении дуба и ели	616
С. Я. Краевой. Новые данные о конкурентных взаимоотношениях в растительных сообществах.	619

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

П. Г. Тавадзе. Влияние света различной интенсивности на содержание пигментов в листьях виноградной лозы	623
---	-----

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МОРФОЛОГИЯ

А. И. Брауде. О новообразовании лимфатических узлов у белых крыс	626
А. А. Войткевич. Влияние температуры на активность фагоцитов при регенерации в условиях разной концентрации гормона щитовидной железы	630

ФИЗИОЛОГИЯ

О. Я. Острый и З. И. Собиева. О фазовых изменениях реактивности организма в патогенезе газовой инфекции	633
---	-----

CONTENTS

MATHEMATICS

Pages

K. A. Bagrinovsky and S. K. Godunov. Difference schemes for multidimensional problems.	431
M. S. Gornstein. Numerical solution of algebraic and transcendent equations	434
G. E. James-Levi. Nomogram construction without quadratures	438
L. V. Kantorovich. Methods of analyzing some extremum problems concerned with industrial programs.	441
A. F. Lavrik. Representation of numbers as a sum composed of a prime and a power of a given integer	445
O. B. Lykova. On the behaviour of solutions of a system of differential equations in the neighbourhood of isolated static solution	447
V. P. Mikhailov. The analytical solution of the Goursat problem for a system of differential equations	450
B. L. Rozhdestvensky. On systems of quasilinear equations	454
P. P. Rybin. Convergence of series obtained in solving non-linear integral equations.	458
L. A. Sakhnovich. Reduction of non-selfadjointed operators to the diagonal form	462
K. M. Fishman. On the representation of certain classes of analytical functions	466
M. Sh. Flexer. Asymptotic behaviour of the spectral matrix of the theory-of-elasticity operator	470

K. N. Shevchenko. Elastico-plastic deformation of a plane by the action of a concentrated force	473
---	-----

PHYSICS

S. I. Braguinsky. Types of vibrations of the plasma in a magnetic field . .	475
I. G. Jsmailzade. X-ray study of the influence of an unilateral pressure on the structure of barium titanate polycrystals	479
M. S. Kosman and E. V. Bursian. Coloration of single BaTiO ₃ crystals . . .	483
I. A. Mukhtarov. The microwave spectrum of 1,2-fluorochlorethane	486
B. I. Stepanov and P. A. Apanasevich. Natural profile of energy levels	488
E. V. Frisman and E. N. Arkhipova. The birefringence sign in a flow as influenced by the concentration of the polymer solution	491

GEOPHYSICS

S. G. Boguslavsky. The dependence of the turbulence factor on the sea wave parameters	494
L. N. Gootman. Application of the method of long waves to the problem of the flow passing over mountain chains	497

TECHNICAL PHYSICS

V. A. Kazantsev. An investigation of the K edge of chromium absorption in the α - and β -phases of the Fe — Cr system	501
R. B. Rosenbaum and O. M. Todes. A restrained fall of a sphere in a cylinder tube	504

CHEMISTRY

V. F. Abrosenkova, G. I. Logginov and P. Reh binder. Binding of lime into calcium hydrosilicate under normal conditions	509
M. I. Kabachnik and Yu. M. Polikarpov. On the tautomerism of diphenylphosphite	512
V. A. Kropachev, B. A. Dolgoplosk and N. I. Nikolaev. Complex formation and chain structure in the polymerization of divinyl by lithium butyl	516
Nik. A. Nesmeianov and O. A. Reutow. The influence of substituents on the strength of ferrocenecarboxylic acids	518
A. D. Petrov, L. L. Shchukovskaya, S. I. Sadykhzade and Yu. P. Egorov. The synthesis and dehydration of unsaturated silicon containing alcohols	522
M. M. Shemiakin, F. A. Mendelevich, A. M. Simonov and V. B. Petrinska. The tautomerism of arylazotropolones	526

PHYSICAL CHEMISTRY

V. B. Evstigneyev and V. A. Gavrilova. The nature of the primary light reduced form of chlorophyll and its analogues, as investigated with the use of D ₂ O	530
V. A. Zolotov. Intercrystalline layers in gypsum	534
Z. V. Ievleva and P. A. Tesner. Formation of acetylene on incomplete combustion of methane in oxygen	537
I. I. Moiseev and J. K. Syrkin. The mechanism underlying the hydration of olefines in water solutions of strong acids	541
K. V. Nelson and I. J. Poddubny. The structure of molecular chains of polyisoprenes, as revealed by infrared absorption spectra	545
R. M. Perskaya and I. A. Zaidenman. On liquid diffusion electrodes	548
E. I. Pokrovsky and M. V. Volkenstein. A study of isotactic polypropylene by means of infrared spectra	552
D. V. Sokolsky and S. T. Bezverkhova. The catalytic activity of skeleton nickel as dependent on the conditions of hydrogen activation	554
V. G. Khomiakov, S. S. Kruglikov and N. A. Izgaryshev. Electrochemical oxidation of β -picoline	557
V. J. Chernykh, S. J. Pshezhetsky and G. S. Tiurikov. Kinetics of the decomposition of hydrogen peroxide under the action of gamma rays	560
E. A. Shilov and D. F. Mironova. Certain features in the kinetics of the addition of hydrogen iodide to unsaturated compounds	564
G. V. Steinberg and V. S. Bagotsky. Certain features in the cathodic reduction of chromic acid on a carbon electrode	568

BIOCHEMISTRY

E. E. Shimonaeva. A comparative study of the properties of thrombotropine, Ac-globulin and factor VII	572
---	-----

M. F. Nagiev, T. N. Shakhtakhtinsky and P. V. Karamzin. Development of the theory of re-circulation processes	576
K. M. Tiutina and N. T. Kudriavtsev. Electrolytic deposition of a tin — nickel alloy from chloride — fluoride solutions	580
N. E. Filonenko, I. V. Lavrov, S. V. Andreyeva and R. L. Pevzner. On alumina spinel $AlO \cdot Al_2O_3$	583
D. M. Chizhikov, J. J. Slobodskoy and Yu. V. Tsvetkov. Catalytic action of zinc on the decomposition of carbon oxide	586

GEOLOGY

D. E. Aisenverg and N. E. Brazhnikova. On the correlation of the Lower Carboniferous of the Donetz Basin and other regions of the Russian Platform	589
V. S. Zaspelova. The age of the upper coal measures of the Karaganda basin as determined according to Phylloporodes	593
G. N. Komardinkina. The Kelloway deposits of the central part of North Caucasus	597
A. L. Knipper. Geosynclinal phosphorites from the Ulutau of Central Kazakhstan	601
V. B. Sollogub. On the boundary of the Russian platform	605
N. M. Chumakov. The tectonic of the south-western part of the Wiluy depression	609

HISTOLOGY

T. A. Sinitsyna. On experimental arteriosclerosis of chicks	613
---	-----

PLANT ECOLOGY

V. M. Zubarev. On the problem of the relations existing between the oak and the spruce.	616
S. J. Kraevoy. New data concerning concurrent relations in vegetable associations	619

PLANT PHYSIOLOGY

P. G. Tavadze. Amount of pigment contained in vine-leaves, as affected by varying light intensity	623
---	-----

EXPERIMENTAL MORPHOLOGY

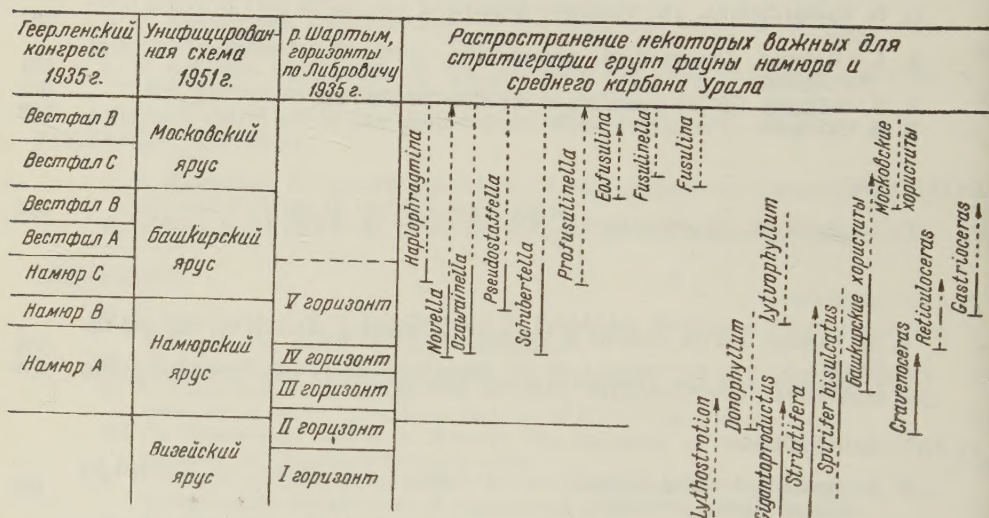
A. I. Braude. On the regeneration of the lymph nodes by the albino rat	626
A. A. Voitkevich. The influence of temperature upon phagocyte activity in the case of regeneration proceeding under conditions of different concentrations of the thyroid hormone	630

PHYSIOLOGY

O. J. Ostry and Z. I. Sobieva. On phase variations in the reactivity of the organism in the pathogeny of gas infection	633
--	-----

ПОПРАВКА

В статье А. А. Султанаева «О разрезе карбона на р. Шартым», помещенной в ДАН, т. 112, № 3, 1957 г., таблица 1 на стр. 511 должна быть:



Примечание. Сплошной линией показано распространение родовых групп, прослеженных в шартымском разрезе, точками — в других районах Урала.

К. А. БАГРИНОВСКИЙ и С. К. ГОДУНОВ

РАЗНОСТНЫЕ СХЕМЫ ДЛЯ МНОГОМЕРНЫХ ЗАДАЧ

(Представлено академиком М. В. Келдышем 4 III 1957)

В этой заметке мы хотим указать на новый способ построения и исследования на устойчивость разностных схем решения задачи Коши для многомерных систем гиперболических уравнений вида

$$\frac{\partial u_i}{\partial t} = \sum_{j=1, k=1}^{j=m, k=n} a_{ij}^k \frac{\partial u_j}{\partial x_k} + \sum_{j=1}^m b_{ij} u_j. \quad (T)$$

Коэффициенты a_{ij}^k , b_{ij} будем считать постоянными, хотя предлагаемые здесь принципы могут быть приложены и к уравнениям с переменными коэффициентами.

Кроме системы (T) рассмотрим n вспомогательных систем

$$\frac{\partial u_i^{(k)}}{\partial t} = \sum_{j=1}^m a_{ij}^k \frac{\partial u_j^{(k)}}{\partial x_k} + \sum_{j=1}^m b_{ij}^k u_j^{(k)}, \quad k = 1, 2, \dots, n \quad (T_k)$$

(b_{ij}^k — любые, удовлетворяющие условию $\sum_{k=1}^n b_{ij}^k = b_{ij}$).

В каждой из этих систем неизвестные функции $u_j^{(k)}$ зависят от времени t и только от одной пространственной переменной x_k . Нашей задачей будет показать, что если мы умеем строить разностные схемы для «одномерных» систем (T_k) , то сумеем построить некоторую схему и для « n -мерной» системы (T). Как известно (1), теорема 1, стр. 28), к разностным схемам для решения корректных задач дифференциальных уравнений нужно предъявлять два требования. Они должны быть: а) локально точными и б) устойчивыми. В этом случае при измельчении шагов разностной сетки решения разностных уравнений будут стремиться к решениям дифференциальных. Для обоснования разумности предлагаемых нами схем мы будем проверять, что они удовлетворяют требованиям цитированной теоремы.

Рассмотрим гиперболическую систему дифференциальных уравнений

$$\frac{\partial u_i}{\partial t} = \sum_j a_{ij} \frac{\partial u_j}{\partial x} + \sum_j b_{ij} u_j. \quad (D)$$

Требование гиперболичности мы накладываем, чтобы обеспечить корректность постановки задачи Коши.

Возьмем прямоугольную сетку в плоскости x, t с шагом τ по времени t и с шагом h по пространственной переменной x . Значение функции u_i в точке сетки $t = p\tau, x = qh$ будем обозначать

$$u_i(x, t) = u_i(qh, p\tau) = u_i^{p, q}.$$

Предположим, что нами построена некоторая разностная схема вида

$$\tilde{u}_i^{p, q} = \sum_{l, j} \tilde{C}_{ij}^l u_j^{p-1, q+l}. \quad (\tilde{R})$$

В дальнейшем мы будем записывать ее так:

$$\tilde{u}^p = \tilde{C} \tilde{u}^{p-1},$$

понимая под \tilde{C} матрицу, переводящую бесконечномерный вектор $\tilde{u}^{p-1} = \{\tilde{u}_i^{p-1}, q\}$ в вектор \tilde{u}^p .

Предположим, что (\tilde{R}) аппроксимирует систему (D) и что схема устойчива в том смысле, что для достаточно малых τ $\|\tilde{u}^p\| \leq (1 + k\tau) \|\tilde{u}^{p-1}\|$, или, что то же, $\|\tilde{C}\| \leq (1 + k\tau)$, где под нормой вектора \tilde{u}^m мы понимаем

$$\|\tilde{u}^m\| = \left(\sum_{i, q} g_i |\tilde{u}_i^m, q|^2 \right)^{1/2}.$$

Вектор, компонентами которого являются положительные числа g_i , обозначим g . Схему, обладающую указанными свойствами, будем называть g -устойчивой. Мы покажем, что если для каждой из систем (T_k) мы можем построить g -устойчивую схему (вектор g — общий для всех k), то мы сможем построить устойчивую схему и для системы (T). Пусть разностная схема (R_k) для (T_k) определяется матрицей C_k .

Рассмотрим теперь u_i , зависящие от $n+1$ аргументов t, x_1, x_2, \dots, x_n , и обозначим u_i ($p\tau, q_1h_1, q_2h_2, \dots, q_nh_n$) через $u_i^{p, q_1 \dots q_n}$. Мы будем говорить, что $u_i^{p, q_1 \dots q_n}$ удовлетворяет (R_k) , если

$$u_i^{p, q_1 \dots q_n} = \sum_{j, l} C_{i, j(k)}^{l - q_k} u_j^{p-1, q_1 \dots q_{k-1}, l, q_{k+1} \dots q_n}.$$

Коротко мы это будем записывать в виде

$$u^p = C_k(\tau, h_k) u^{p-1}.$$

Мы утверждаем, что разностная схема

$$u^p = F(\tau, h_1 \dots h_n) u^{p-1}, \quad \text{где } F = C_n(\tau, h_n) C_{n-1}(\tau, h_{n-1}) \dots C_1(\tau, h_1) \quad (R)$$

будет устойчивой. Нетрудно проверить, что она будет аппроксимировать систему (T).

Для проверки устойчивости определим

$$\|u^p\| = \|\{u^{p, q_1 \dots q_n}\}\| = \left(\sum_{i, q_1 \dots q_n} g_i |u_i^{p, q_1 \dots q_n}|^2 \right)^{1/2}.$$

Очевидно, что каждая из матриц C_k не увеличивает этой нормы больше, чем в $1 + k\tau$ раз, а следовательно, тоже будет справедливо и для их произведения (только с другой постоянной k).

При помощи «одномерных» схем можно строить «многомерные» схемы вида, отличного от вида схемы (R). Например, если матрицы C_k могут быть представлены в виде

$$C_k = E + \frac{\mu_k \tau}{h_k} H_k^*,$$

где E — единичная матрица; μ_k — некоторый числовой параметр такой, что при $\mu_k \tau / h_k \leq 1$ схема g -устойчива, а H_k — матрица, формально не зависящая от τ и h_k (очевидно, что на достаточно гладких функциях u $H_k u$ должна стремиться к нулю при $h_k \rightarrow 0$), то можно построить

* Здесь мы предполагаем для простоты, что в системах (T_k) все коэффициенты b_{ij}^k равны нулю.

следующую разностную схему, аппроксимирующую (Т):

$$u^p = Gu^{p-1}, \quad \text{где } G = E + \sum_k \frac{\mu_k \tau}{h_k} H_k.$$

Эта схема будет заведомо устойчивой при $\sum_k \frac{\mu_k \tau}{h_k} \leq 1$, как это следует из неравенства

$$\|G\| \leq \left| 1 - \sum_k \frac{\mu_k \tau}{h_k} \right| \|E\| + \sum_k \frac{\mu_k \tau}{h_k} \|E + H_k\|.$$

Отметим, что схема (R) в этом случае была бы устойчивой при $\max_k \frac{\mu_k \tau}{h_k} \leq 1$, т. е. в несколько большей области. Кроме того, схема (R), расчет по которой сводится к последовательному выполнению одномерных расчетов, может оказаться более удобной для вычислительных машин.

В качестве примера рассмотрим приложение отмеченных выше фактов к построению разностной схемы для простейшей системы гиперболических уравнений

$$\frac{\partial u}{\partial t} + \frac{\partial p}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial v}{\partial t} + \frac{\partial p}{\partial y} = 0, \quad \frac{\partial p}{\partial t} + \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} = 0.$$

За «одномерную» схему по переменному x здесь можно, например, взять

$$\begin{aligned} u(t + \tau, x) &= u(t, x) - \\ &- \frac{\tau}{2h} [p(t, x + h) - p(t, x - h)] + \frac{\tau}{2h} [u(t, x + h) - 2u(t, x) + u(t, x - h)], \\ v(t + \tau, x) &= v(t, x), \\ p(t + \tau, x) &= p(t, x) - \frac{\tau}{2h} [u(t, x + h) - u(t, x - h)] + \\ &+ \frac{\tau}{2h} [p(t, x + h) - 2p(t, x) + p(t, x - h)]. \end{aligned}$$

Эта схема не увеличивает нормы, определенной как сумма по всем точкам сетки величин $u^2 + v^2 + p^2$. Аналогично строится одномерная схема по переменному y .

Отметим, что представление разностных схем для сложных систем уравнений в виде «произведения» схем, составленных для отдельных групп членов, входящих в эти системы, может оказаться удобным и в ряде других случаев. Так, например, разностную схему для системы

$$\frac{\partial u}{\partial t} - A \frac{\partial v}{\partial x} + B \frac{\partial T}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial v}{\partial t} - \frac{\partial u}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial T}{\partial t} + C \frac{\partial u}{\partial x} = \frac{\partial^2 T}{\partial x^2},$$

описывающей распространение звука в теплопроводной среде, можно построить как «произведение» разностных схем для двух более простых систем (1) и (2):

$$\frac{\partial u}{\partial t} - A \frac{\partial v}{\partial x} + B \frac{\partial T}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial v}{\partial t} - \frac{\partial u}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial T}{\partial t} + C \frac{\partial u}{\partial x} = 0; \quad (1)$$

$$\frac{\partial u}{\partial t} = 0, \quad \frac{\partial v}{\partial t} = 0, \quad \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}. \quad (2)$$

Математический институт им. В. А. Стеклова
Академии наук СССР

Поступила
28 II 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. С. Рябенский, А. Ф. Филиппов, Об устойчивости разностных уравнений, М., 1956.

М. С. ГОРНШТЕЙН

ЧИСЛЕННОЕ РЕШЕНИЕ АЛГЕБРАИЧЕСКИХ И ТРАНСЦЕНДЕНТНЫХ УРАВНЕНИЙ

(Представлено академиком М. В. Келдышем 6 II 1957)

1. Пусть требуется найти простой корень Z уравнения $f(z) = 0$, лежащий в области $G: |z - \zeta| < \rho$, где ζ — фиксированное число; $f(z)$ — функция комплексного переменного, регулярная в области G . Представим это уравнение в виде $z = \varphi_n(z; \zeta)$, где $\varphi_n(z; \zeta) = z - H_n(z; \zeta) f(z)$; $H_n(z; \zeta)$ — многочлен степени n по z , коэффициенты которого зависят от ζ . Разложим функции $H_n(z; \zeta)$ и $f(z)$ по степеням $z - \zeta$:

$$H_n(z, \zeta) = \sum_{k=0}^n h_{nk} (z - \zeta)^k; \quad f(z) = \sum_{s=0}^{\infty} f_s (z - \zeta)^s \quad \left(f_s = \frac{f^{(s)}(\zeta)}{s!} \right).$$

Тогда $\varphi_n(z; \zeta) = \sum_{k=0}^{\infty} (z - \zeta)^k$, где $\varphi_{n0} = \zeta - f_0 h_{n0}$, $\varphi_{n1} = 1 - f_1 h_{n0} - f_0 h_{n1}$,

$\varphi_{nk} = - \sum_{s=0}^k f_{k-s} h_{ns} \quad (k = 2, 3, \dots; h_{ns} = 0 \text{ при } s > n)$, причем $\varphi_{nk} =$

$$= \frac{1}{k!} \frac{d^k \varphi_n(z; \zeta)}{dz^k} \Big|_{z=\zeta}.$$

Подчиним функцию $\varphi_n(z; \zeta)$ следующим $n + 1$ условиям:

$$d_k \varphi_n(z; \zeta) / dz^k \Big|_{z=\zeta} = 0 \text{ при } k = 1, 2, \dots, n + 1,$$

что даст систему $n + 1$ линейных уравнений $\varphi_{nk} = 0 \quad (k = 1, 2, \dots, n + 1)$ с неизвестными $h_{n0}, h_{n1}, \dots, h_{nn}$.

Определитель этой системы

$$g_n = \begin{vmatrix} f_1 & f_0 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ f_2 & f_1 & f_0 & \dots & 0 & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ f_n & f_{n-1} & f_{n-2} & \dots & f_1 & f_0 \\ f_{n-1} & f_n & f_{n-1} & \dots & f_2 & f_1 \end{vmatrix}. \quad (1)$$

Решение системы (при условии $g_n \neq 0$) будет $h_{nk} = g_{nk} / g_n \quad (k = 0, \dots, n)$, где g_{nk} — алгебраические дополнения элементов первой строки определителя (1).

Данное уравнение можно записать в виде

$$z = z_n + r_n(z; \zeta), \quad (2)$$

где

$$z_n = \zeta - f_0 g_{n-1} / g_n, \quad (3)$$

$$r_n(z; \zeta) = \sum_{k=n+2}^{\infty} \varphi_{nk} (z - \zeta)^k. \quad (4)$$

Примем z_n за приближенное значение корня и будем его называть приближением n -го порядка. Погрешность n -го приближения равна $r_n(z; \zeta)$.

II. Разлагая определитель g_n по элементам первого столбца, получим для него рекуррентную формулу

$$g_n = \sum_{s=0}^n (-f_0)^s f_{s+1} g_{n-1-s} \quad (n=0, 1, \dots; g_{-1}=1). \quad (5)$$

Пользуясь известными свойствами определителя, найдем

$$g_{nk} = (g_{k-1}g_{n-1} - g_{k-2}g_n) / (-f_0)^k \quad (k=0, \dots, n; g_{-1}=1, g_{-2}=0).$$

Можно выразить g_n непосредственно через f_s , $g_n = \sum_{s=0}^n (-1)^s A_s^{(n)} f_0^s$.

Однако с возрастанием n и s выражения для $A_s^{(n)}$ быстро усложняются, и едва ли выгодно пользоваться ими при больших значениях n и s . Выпишем несколько первых значений $A_s^{(n)}$ (введено обозначение $m^{(k)} = m(m-1)\dots(m-k+1)$):

$$\begin{aligned} A_0^{(n)} &= f_1^{n+1}; \quad A_1^{(n)} = n f_1^{n-1} f_2; \quad A_2^{(n)} = (n-1)^{(1)} f_1^{n-2} f_3 + (n-1)^{(2)} f_1^{n-3} f_2^2 / 2!; \\ A_3^{(n)} &= (n-2)^{(1)} f_1^{n-3} f_4 + (n-2)^{(2)} f_1^{n-4} f_2 f_3 + (n-2)^{(3)} f_1^{n-5} f_2^3 / 3!; \\ A_4^{(n)} &= (n-3)^{(1)} f_1^{n-4} f_5 + (n-3)^{(2)} f_1^{n-5} (f_2 f_4 + f_3^2 / 2!) + \\ &+ (n-3)^{(3)} f_1^{n-6} f_2^2 f_3 / 2! + (n-3)^{(4)} f_1^{n-7} f_2^4 / 4!, \dots \end{aligned}$$

Первые выражения для g_n (через f_s) имеют вид:

$$\begin{aligned} g_0 &= f_1; \quad g_1 = f_1^2 - f_0 f_2; \quad g_2 = f_1^3 - 2 f_0 f_1 f_2 + f_0^2 f_3; \\ g_3 &= f_1^4 - 3 f_0 f_1^2 f_2 + f_0^2 (2 f_1 f_3 + f_2^2) - f_0^3 f_4; \\ g_4 &= f_1^5 - 4 f_0 f_1^3 f_2 + 3 f_0^2 (f_1 f_3 + f_2^2) - 2 f_0^3 (f_1 f_4 + f_2 f_3) + f_0^4 f_5, \dots \end{aligned}$$

III. Введем обозначения

$$g_n / g_{n-1} = a_n \quad (n=0, 1, \dots); \quad f_0 / a_n = l_n \quad (n=0, 1, \dots); \quad (6)$$

$$f_n / f_1 = m_n \quad (n=2, 3, \dots)$$

(предполагается $f_1 \neq 0$). Из (5) получаем $a_n = f_1 + \sum_{s=1}^n (-f_0)^s f_{s+1} \cdot \frac{g_{n-1}}{g_{n-1-s}} =$

$$= f_1 + \sum_{s=1}^n \frac{(-f_0)^s f_{s+1}}{a_{n-1} \dots a_{n-s}}, \text{ или}$$

$$a_n = f_1 (1 + b_n), \quad (7)$$

где

$$b_n = \sum_{s=1}^n (-1)^s l_{n-1} \dots l_{n-s} m_{s+1}. \quad (8)$$

Разделив f_0 на обе части (7), получим

$$l_n = \frac{l_0}{1 + b_n}. \quad (9)$$

Лемма. При выполнении условий (прописные буквы означают модули чисел)

$$L_0 = |f_0/f_1| < 3 - 2\sqrt{2} = 0,171572\dots, \quad M_{s+1} < ((3 - 2\sqrt{2})/L_0)^s \quad (10) \\ (s = 1, 2, \dots)$$

последовательность a_n ограничена, и $a_n \neq 0$ (следовательно, и $g_n \neq 0$) при $n = 0, 1, \dots$

Доказательство. Предварительно предположим, что $L_0 < 1$. Возьмем число q из интервала $(L_0, 1)$ и другое число $q_1 = (q - L_0)/(2q - L_0)$. Очевидно, $q_1 < 1$. Потребуем, чтобы было $q_1 > q$. Легко показать, что при $L_0 < 3 - 2\sqrt{2}$ будет $q_1 > q$ для всех значений q из определенного интервала, и при $q = L_0(1 + 1/\sqrt{2})$ отношение q_1/q примет наибольшее из возможных значений: $(q_1/q)_{\max} = (2 - 3\sqrt{2})/L_0$.

Методом полной индукции можно доказать, что при выполнении условий (10) будет $L_n < q$ при $n = 0, 1, 2, \dots$. Из (8) получим

$$B_n \leq \sum_{s=1}^n L_{n-1} \dots L_{n-s} M_{s+1} < \sum_{s=1}^n q^s \left(\frac{q_1}{q}\right)^s < \frac{q_1}{1 - q_1} = \sqrt{2} - 1 < 0,5. \text{ Отсюда,}$$

принимая во внимание (7), следуют утверждения леммы.

IV. Обозначим нижнюю и верхнюю грани последовательности A_n соответственно через a и A ; $a \leq A_n \leq A$. Кроме того, предположим, что последовательность $F_n = |f_n| = |f_n(\zeta)/n!|$ ограничена, и пусть

$$F_n \leq F \quad (n = 2, 3, \dots). \quad (11)$$

Теорема 1. При выполнении условий (10), (11) и условия $\mu < 1$, где $\mu = A\rho(1 + F/(1 - L_0)A)/a$, последовательность (3), которую можно записать в виде $z_n = \zeta - l_n$, сходится к корню данного уравнения.

Доказательство. Достаточно показать, что $\lim_{n \rightarrow \infty} r_n = 0$. Из (4)

получаем $R_n < \sum_{h=n+2}^{\infty} \Phi_{nh} \rho^h$, причем $\Phi_{nh} \leq \sum_{s=0}^h F_{h-s} H_{ns} \leq F \sum_{s=0}^n H_{ns}$ ($h_{ns} = 0$ при $s > n$). Можно доказать, что $H_{ns} < F A^{n-s} (A + F/(1 - L_0))^{s-1} / (1 - L_0) a^{n+1}$ ($s = 1, 2, \dots, n$) и $H_{n0} < A^n / a^{n+1}$, так что

$$\Phi_{nh} < F \sum_{s=0}^n \frac{F A^{n-s} (A + F/(1 - L_0))^{s-1}}{(1 - L_0) a^{n+1}} < \frac{F A^n}{a^{n+1}} \left(1 + \frac{1}{1 - L_0} \frac{F}{A}\right)^n, \\ R_n < K \rho \mu^{n+1} \quad (n > 0), \quad (12)$$

где $K = F/A(1 - \rho)(1 + F/(1 - L_0)A)$, $\mu = A\rho(1 + F/(1 - L_0)A)/a$.

В силу условия $\mu < 1$ будем иметь $\lim_{n \rightarrow \infty} R_n = 0$. Теорема доказана.

Оценка погрешности n -го приближения ($n = 1, 2, \dots$) дается выражением (12). Что касается приближения нулевого порядка, то для него

имеем $r_0 = -\frac{1}{f_1} \sum_{k=2}^{\infty} f_k (z - \zeta)^k$. Предположим, что в этом ряду первое

из чисел f_k , не равное нулю, есть f_r ($r \geq 2$). Тогда получим $R_0 < (F/(1 - \rho)F_1)\rho^r$.

Замечания 1. На практике при вычислении погрешности можно допустить следующие упрощения: 1) $1 - L_0$ и $1 - \rho$ заменить единицей; 2) принять $a = A = F_1 = |f_1|$. Тогда $K = F/(F + F_1)$, $\mu = (1 + F/F_1)\rho$.

2. В случае вещественного корня вещественной функции получается $K = F/(F + F_1)(1 + \rho(1 + F_1/F))$.

3. Можно доказать, что: если найдена последовательность f_k ($k = 0, 1, \dots$), соответствующая некоторому числу, ζ удовлетворяющая условиям теоремы 1, то в некоторой ρ -окрестности числа ζ лежит корень уравнения, и последовательность z_n сходится к корню. Можно принять $\rho \approx L_0$.

Пример. $z^3 - 6z^2 + 109z - 306 = 0$. Пусть $\zeta = 3$. Тогда $f_0 = -6$, $f_1 = 100$, $f_2 = 3$, $f_3 = 1$, $f_k = 0$ при $k > 3$. Можно пользоваться форму-

лой (3), вычисляя g_n по (5), или формулой $z_n = \zeta - l_n$, вычисляя b_n по (8) и l_n по (9). Можно, наконец, вычислять g_n (до $n=4$) по выражениям п. II. Получим $z_0 = 3,060$; $z_1 = 3,05989$; $z_2 = 3,0598945$; $z_3 = 3,0598945279$; $z_4 = 3,059894527995$; ... Погрешности, вычисленные по упрощенным значениям K и μ : $R_0 < 0,11 \cdot 10^{-3}$; $R_1 < 0,23 \cdot 10^{-5}$; $R_2 < 0,14 \cdot 10^{-6}$; $R_3 < 0,87 \cdot 10^{-8}$; $R_4 < 0,53 \cdot 10^{-10}$. Действительные погрешности: $0,11 \cdot 10^{-3}$; $0,23 \cdot 10^{-5}$; $0,2 \cdot 10^{-7}$; $0,2 \cdot 10^{-9}$; 10^{-12} .

V. Обобщение процесса Ньютона. Обозначим через $z_{n_1 n_2}$ приближение порядка n_2 при условии, что за начальное значение корня взято z_{n_1} ; вообще, через $z_{n_1 \dots n_{m-1} n_m}$ — приближение порядка n_m при условии, что начальным значением корня служит $z_{n_1 \dots n_{m-1}}$. Предполагается $n_m \geq 0$ ($m=1, 2, \dots$).

Теорема 2. Если начальное значение корня ζ удовлетворяет условиям теоремы 1, то последовательность $z_{n_1}, z_{n_1 n_2}, z_{n_1 n_2 n_3}, \dots$ сходится к корню уравнения.

Доказательство. Предварительно будем предполагать, что все $n_k > 0$. Имеем $|z - z_{n_1}| = R_{n_1} < K \rho \mu^{n_1+1}$. Примем $z_{n_1} = \zeta_1$ и для значения ζ_1 найдем $z_{n_1 n_2}$. Имеем $\rho_1 = K \rho \mu^{n_1+1}$, $|z - z_{n_1 n_2}| < K_1 \rho_1 \mu^{n_1+2}$ или $R_{n_1 n_2} < < K_1 K^{n_2+2} \rho \mu^{(n_1+2)(n_2+2)-1}$. После m таких шагов получим $z_{n_1 \dots n_m}$ с погрешностью.

$$R_{n_1 \dots n_m} < K_{m-1} K_{m-2}^{n_{m-2}} \dots K^{(n_m+2)(n_{m-1}+2) \dots (n_2+2)} \rho \mu^{[(n_1+2) \dots (n_m+2)]-1}. \quad (13)$$

Так как все $K < 1$ и $\mu < 1$, то $\lim_{m \rightarrow \infty} R_{n_1 \dots n_m} = 0$, и теорема для этого случая доказана. Нетрудно показать, что теорема будет верна и в том случае, когда среди чисел n_k имеются нули, если $F \rho / (1 - \rho) F_1 < 1$.

Замечания. 1. Для грубого определения погрешности можно в (13) принять $K_1 = K_2 = \dots = K$. Тогда получим

$$R_{n_1 \dots n_m} < K^{1+(n_m+2)+\dots+[(n_m+2) \dots (n_2+2)]} \rho \mu^{[(n_1+2) \dots (n_m+2)]-1}.$$

В случае $n_1 = n_2 = \dots = n$ получим $R_{n_m} < K^{\frac{(n+2)^m - 1}{n+1}} \rho \mu^{(n+2)^m - 1}$.

2. В случае $n_1 = n_2 = \dots = 0$ (процесс Ньютона) оценка погрешности m -го шага будет $R_{0m} < K^{2^m - 1} \rho^{2^m - 1}$, где $K = F / (1 - \rho) F_1$, или, в упрощенном виде, $K = F / F_1$.

3. Теорему 2 можно применить и в случае неаналитической функции, имеющей производные до порядка $n+2$ ($n \geq 0$), если для начального значения ζ выполняются условия теоремы 1 до порядка $n+2$ включительно. При этом должно быть $n_m \leq n$ ($m=1, 2, \dots$).

VI. Замечания. Первое приближение впервые было опубликовано в (2), затем вновь открывалось другими авторами (3, 4). Приближения до третьего порядка имеются в (5, 6). Приближения любого порядка, выраженные через определитель (1), даны в (7-9). В (9) имеется также формула (5) настоящей работы. Во всех цитированных работах не ставится вопрос о существовании $\lim_{n \rightarrow \infty} z_n$, но не решается также вопрос о сходимости к корню обобщенного процесса Ньютона, кроме одного случая: $n_1 = n_2 = \dots = 1$ (10). По вопросу же о сходимости самого процесса Ньютона имеется обширная литература, которой я здесь касаться не буду.

Поступило
10 XII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. С. Горнштейн, ДАН, 78, №2 (1951). ² Halley, Phil. Trans. Roy. Soc., 18 (1694). ³ J. S. Frame, Am. Math. Monthly, 51 (1944). ⁴ H. S. Wall, Am. Math. Monthly, 55 (1948). ⁵ E. Shroder, Math. Ann., 2 (1870). ⁶ J. Kiss, Acta. Techn. Acad. Sci. Hung., 7, №3-4 (1954). ⁷ H. W. Richmond, Lond. Math. Soc., 19, № 73 (1944). ⁸ А. П. Доморяд, Тр. Среднеазиатск. унив., нов. сер., 7, №36 (1954). ⁹ H. J. Hamilton, Am. Math. Monthly, 57, №8, (1950). ¹⁰ Г. С. Салехов, ДАН, 82, №4 (1954).

Г. Е. ДЖЕМС-ЛЕВИ

БЕСКВАДРАТУРНОЕ НОМОГРАФИРОВАНИЕ

(Представлено академиком А. А. Дородницыным 27 II 1957)

Пусть для данного уравнения

$$z = F(x, y), \quad x_1 \leq x \leq x_2, \quad y_1 \leq y \leq y_2, \quad (1)$$

которое иногда будем писать в виде $x = \psi(yz)$, может быть построена рабочая номограмма из выравненных точек, для которой уравнение Массо имеет вид

$$\begin{vmatrix} f_1(x) & \varphi_1(x) \\ f_2(y) & \varphi_2(y) \\ f_3(z) & \varphi_3(z) \end{vmatrix} = 0. \quad (2)$$

Требуется отыскать f_i и φ_i ($i = 1, 2, 3$).

Считаем x и z независимыми переменными, а y — их функцией. Приравниваем производные $\partial y / \partial x$, $\partial^2 y / \partial x^2$, полученные из уравнений (1) и (2). Исключаем $f_3(z)$ и $\varphi_3(z)$ из полученных равенств и уравнения (2):

$$p(x, y) = -\frac{\partial y}{\partial x} = \frac{f_3 - f_2}{f_1 - f_3} \frac{f_1'(\varphi_2 - \varphi_1) - \varphi_1'(f_2 - f_1)}{f_2'(\varphi_2 - \varphi_1) - \varphi_2'(f_2 - f_1)}, \quad (3)$$

$$N(x, y) = -\frac{\partial^2 y}{\partial x^2} = p_x - p_y, \quad p = \left[\frac{\Delta_{1x}}{\Delta_1} - 2 \frac{\Delta_{2x}}{\Delta_2} + p \left(\frac{\Delta_{2y}}{\Delta_2} - 2 \frac{\Delta_{1y}}{\Delta_1} \right) \right] p, \quad (4)$$

где

$$\Delta_1 = f_1'(\varphi_2 - \varphi_1) - \varphi_1'(f_2 - f_1), \quad \Delta_2 = f_2'(\varphi_2 - \varphi_1) - \varphi_2'(f_2 - f_1).$$

Равенство (4) является тождеством по x и y . Для определения из него функций f_1, φ_1 (или f_2, φ_2) достаточно дать переменной y (соответственно x) 6 произвольных значений. Получится 6 алгебраических уравнений относительно 6 неизвестных функций. В силу предположения о номографируемости уравнения (1) система совместна. Найденные функции будут зависеть от 36 констант (значения $f_2^{(i)}(y_k), \varphi_2^{(i)}(y_k), i = 0, 1, 2, k = 1, \dots, 6$). 8 констант можно выбрать, воспользовавшись проективными параметрами.

Когда известны функции f_1 и φ_1 , определение остальных элементов определителя Массо производится алгебраически⁽¹⁾ (требуется разрешимость уравнения (1) относительно x). Нахождение констант и проверка соответствия построенного уравнения Массо и исходного решает вопрос о номографируемости последнего.

Из изложенного видно, что для выяснения вопроса о номографируемости данного уравнения, вообще говоря, достаточно существования вторых производных от $F(x, y)$. Соответственно, для выяснения возможности построения номограммы с одной прямолинейной шкалой достаточно существования первых производных. В самом деле, если уравнение (1) приводится к виду $f_3 = \frac{f_1 - f_2}{\varphi_1 - \varphi_2}$, то, приравнявая производные $\frac{\partial y}{\partial x}$, по-

лучим $\frac{\partial y}{\partial x} = \frac{\Delta_1}{\Delta_2}$, или, в развернутом виде

$$f'_1 \varphi_2 - \varphi'_1 f_2 + f_1 p \varphi'_2 - \varphi_1 p f'_2 + (\varphi'_1 f_1 - \varphi_1 f'_1) = p (\varphi'_2 f_2 - \varphi_2 f'_2). \quad (5)$$

Давая переменной y 5 различных значений, получим систему, линейную относительно неизвестных $f'_1, \varphi'_1, f_1, \varphi_1, \varphi'_1 f_1 - \varphi_1 f'_1$. В силу предположения о номографируемости, эта система совместна. Следовательно,

$$f_1 = \frac{\begin{vmatrix} a_1 & b_1 & p(xy_1)(a_1 d_1 - b_1 c_1) & p(xy_1) d_1 & 1 \\ a_2 & b_2 & p(xy_2)(a_2 d_2 - b_2 c_2) & p(xy_2) d_2 & 1 \\ a_3 & b_3 & p(xy_3)(a_3 d_3 - b_3 c_3) & p(xy_3) d_3 & 1 \\ a_4 & b_4 & p(xy_4)(a_4 d_4 - b_4 c_4) & p(xy_4) d_4 & 1 \\ a_5 & b_5 & p(xy_5)(a_5 d_5 - b_5 c_5) & p(xy_5) d_5 & 1 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} a_1 & b_1 & p(xy_1) c_1 & p(xy_1) d_1 & 1 \\ a_2 & b_2 & p(xy_2) c_2 & p(xy_2) d_2 & 1 \\ a_3 & b_3 & p(xy_3) c_3 & p(xy_3) d_3 & 1 \\ a_4 & b_4 & p(xy_4) c_4 & p(xy_4) d_4 & 1 \\ a_5 & b_5 & p(xy_5) c_5 & p(xy_5) d_5 & 1 \end{vmatrix}}, \quad (6)$$

$$\varphi_1 = \frac{\begin{vmatrix} a_1 & b_1 & p(xy_1) c_1 & p(xy_1) [a_1 d_1 - b_1 c_1] & 1 \\ a_2 & b_2 & p(xy_2) c_2 & p(xy_2) [a_2 d_2 - b_2 c_2] & 1 \\ a_3 & b_3 & p(xy_3) c_3 & p(xy_3) [a_3 d_3 - b_3 c_3] & 1 \\ a_4 & b_4 & p(xy_4) c_4 & p(xy_4) [a_4 d_4 - b_4 c_4] & 1 \\ a_5 & b_5 & p(xy_5) c_5 & p(xy_5) [a_5 d_5 - b_5 c_5] & 1 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} a_1 & b_1 & p(xy_1) c_1 & p(xy_1) d_1 & 1 \\ a_2 & b_2 & p(xy_2) c_2 & p(xy_2) d_2 & 1 \\ a_3 & b_3 & p(xy_3) c_3 & p(xy_3) d_3 & 1 \\ a_4 & b_4 & p(xy_4) c_4 & p(xy_4) d_4 & 1 \\ a_5 & b_5 & p(xy_5) c_5 & p(xy_5) d_5 & 1 \end{vmatrix}}. \quad (7)$$

Если заменить подстановку частных значений y дифференцированием по y с последующей подстановкой одного и того же значения $y = y_0$, то число констант, входящих в функции f_1, φ_1 , уменьшится (в уравнении 6-го порядка) до 16, а с использованием параметров проективного преобразования — до 8. Эти параметры могут быть найдены из условий совместности полученных уравнений относительно производных.

Для уравнений 5-го номографического порядка с прямолинейной шкалой x в случае достаточной гладкости получим

$$f_1(x) = \frac{\left(\frac{N}{p}\right)_{yy} - \left(\frac{N}{p}\right)_y a - 2bp_y + pab - pd}{2\left(\frac{N}{p}\right)_y - p_{yy} - p_y a - pc - pb + pa^2} \quad \text{при } y = y_0. \quad (8)$$

Параметры a, b, c, d могут быть определены из условия совместности относительно производных f'_1, f''_1 уравнений

$$\frac{N}{p} = \frac{f''_1}{f'_1} - p f_1, \quad (9)$$

$$\left(\frac{N}{p}\right)_y = 2f'_1 - p_y f_1 - p(f_1^2 + a f_1 - b) \quad (10)$$

и уравнения (8).

Шкала z определяется из уравнения

$$\varphi_3(z) = \frac{-p[\psi(y_0 z), y_0]}{f'_1[\psi(y_0 z)]} f_3(z) = \varphi_3(z) f_1[\psi(y_0 z)].$$

Для уравнений 4-го номографического порядка изложенный метод весьма эффективен.

Теорема. Если для уравнения (1) может быть построена номограмма 4-го порядка (Коши или Кларка — безразлично), то соответствующая анаморфоза, записывается в виде

$$u = \frac{\left| \begin{array}{cc} \frac{F_y(xy_3)}{F_x(xy_3)} & \frac{F_y(xy_2)}{F_x(xy_2)} \\ \frac{\psi_y(y_3z)}{\psi_z(y_3z)} & \frac{\psi_y(y_2z)}{\psi_z(y_2z)} \end{array} \right|}{\left| \begin{array}{cc} \frac{F_y(xy_1)}{F_x(xy_1)} & \frac{F_y(xy_2)}{F_x(xy_2)} \\ \frac{\psi_y(y_1z)}{\psi_z(y_1z)} & \frac{\psi_y(y_2z)}{\psi_z(y_2z)} \end{array} \right|}, \quad v = \frac{\left| \begin{array}{cc} \frac{F_y(xy_1)}{F_x(xy_1)} & \frac{F_y(xy_3)}{F_x(xy_3)} \\ \frac{\psi_y(y_1z)}{\psi_z(y_1z)} & \frac{\psi_y(y_3z)}{\psi_z(y_3z)} \end{array} \right|}{\left| \begin{array}{cc} \frac{F_y(xy_1)}{F_x(xy_1)} & \frac{F_y(xy_2)}{F_x(xy_2)} \\ \frac{\psi_y(y_1z)}{\psi_z(y_1z)} & \frac{\psi_y(y_2z)}{\psi_z(y_2z)} \end{array} \right|}.$$

Если у уравнение (1) 3-го номографического порядка, то

$$\frac{F_y(xy)}{F_x(xy)} = \alpha(x) \beta(y), \quad \frac{\psi_y(yz)}{\psi_z(yz)} = \gamma(z) \beta(y),$$

и анаморфоза становится неопределенной

Вычислительный центр
Академии наук СССР

Поступило
25 II 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Г. Е. Джемс-Леви, Уч. зап. МГУ, №163 (1953).

Л. В. КАНТОРОВИЧ

О МЕТОДАХ АНАЛИЗА НЕКОТОРЫХ ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ ПЛАНОВО-ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ЗАДАЧ

(Представлено академиком А. Н. Колмогоровым 5 III 1957)

При исследовании вопросов, связанных с составлением рационального плана, обеспечивающего наилучшее использование ресурсов и максимальный выпуск потребной продукции, должны принести существенную пользу методы анализа математических моделей указанных задач.

Пусть имеется l видов конечных продуктов, m видов промежуточных продуктов и n видов производственных факторов. Имеется N технологических способов производства. Каждый способ π_s ($s = 1, \dots, N$) характеризуется тремя векторами

$$X^{(s)} (x_1^{(s)}, \dots, x_l^{(s)}), \quad Y^{(s)} (y_1^{(s)}, \dots, y_m^{(s)}), \quad Z^{(s)} (z_1^{(s)}, \dots, z_n^{(s)}), \quad (1)$$

компоненты которых показывают объем производства конечных продуктов, промежуточных продуктов, производственных факторов, соответственно (отрицательные компоненты означают затраты).

Допустимые планы определяются как положительные линейные комбинации основных способов, т. е. план P определяется вектором $P (p_1, \dots, p_N)$ ($p_s \geq 0$). План P в предположении линейности, которое мы принимаем, характеризуется векторами

$$X = \sum_{s=1}^N p_s X^{(s)}, \quad Y = \sum_{s=1}^N p_s Y^{(s)}, \quad Z = \sum_{s=1}^N p_s Z^{(s)}. \quad (2)$$

Рассматривается нахождение плана в условиях:

1) Затраты производственных факторов ограничены вектором $-Z_0$ ($Z_0 > 0$),

$$\sum p_s Z^{(s)} \geq -Z_0 \quad \left(\sum p_s z_k^{(s)} \geq -z_0^{(k)}; k = 1, 2, \dots, n \right). \quad (3)$$

2) Затрат промежуточных продуктов в плане в целом не производится

$$\sum p_s Y^{(s)} \geq 0. \quad (4)$$

3) Объем конечной продукции с учетом заданного ассортимента X_0 ($X_0 > 0$) достигает максимума, т. е.

$$\sum p_s X^{(s)} \geq k X_0, \quad (5)$$

где k имеет максимальное возможное значение.

План $\bar{P} = (\bar{p}_1, \dots, \bar{p}_N)$, удовлетворяющий условиям 1) — 3), называется оптимальным.

Теорема. Пусть выполнено следующее условие: соотношения

$$\sum p_s X^{(s)} \geq 0, \quad \sum p_s Y^{(s)} \geq 0, \quad \sum p_s Z^{(s)} \geq 0, \quad p_s \geq 0, \quad (6)$$

возможны только при $p_1 = \dots = p_N = 0$. Тогда оптимальный план $\bar{P} = (\bar{p}_1, \dots, \bar{p}_N)$ существует и ему отвечает такая система множителей (оценок) для всех видов продукции и производственных факторов $\Xi = (\xi_1, \dots, \xi_l)$, $|H| = (\eta_1, \dots, \eta_m)$, $Z = (\zeta_1, \dots, \zeta_n)$; $\Xi, |H|, Z \geq 0$, что

$$(\Xi, X^{(s)}) + (|H|, Y^{(s)}) + (Z, Z^{(s)}) =$$

$$= \sum_{i=1}^l \xi_i x_i^{(s)} + \sum_{j=1}^m \eta_j y_j^{(s)} + \sum_{k=1}^n \zeta_k z_k^{(s)} \leq 0 \quad (s = 1, \dots, N), \quad (7)$$

$$(\Xi, X^{(s)}) + (|H|, Y^{(s)}) + (Z, Z^{(s)}) = 0, \text{ если } \bar{p}_s > 0. \quad (8)$$

Наоборот, если для некоторого плана \bar{P} , удовлетворяющего условиям $\bar{Z} = -Z_0$, $\bar{Y} = 0$, $\bar{X} = kX_0$, имеются множители такие, что выполнены условия (7), (8), то этот план оптимальный (если выполнены более слабые условия $\bar{Z} \geq -Z_0$, $\bar{X} \geq kX_0$, $\bar{Y} \geq 0$, то сказанное верно, если для компонент, для которых имеет место знак неравенства, соответствующие множители равны нулю).

Доказательство. Положим $\sup k = k_0$ ($k_0 \leq \infty$). Для $k_v \rightarrow k_0$, $k_v < k_0$ найдутся такие планы $P^{(v)} = (p_1^{(v)}, \dots, p_N^{(v)})$, что $\sum p_s^{(v)} Z^{(s)} \geq -Z_0$, $\sum p_s^{(v)} Y^{(s)} \geq 0$, $\sum p_s^{(v)} X^{(s)} \geq k_v X_0$.

Пусть $\sum |p_s^{(v)}| = \sigma_v$. Невозможно, чтобы $\lim \sigma_v = +\infty$. В противном случае, переходя к частичной последовательности, получили бы $\sigma_v^{-1} p_s^{(v)} \rightarrow \tilde{p}_s$ и для плана $\tilde{P} = (\tilde{p}_1, \dots, \tilde{p}_N)$ $\sum \tilde{p}_s Z^{(s)} \geq 0$, $\sum \tilde{p}_s Y^{(s)} \geq 0$, $\sum \tilde{p}_s X^{(s)} \geq 0$; $\sum \tilde{p}_s = 1$, что противоречит условию. Итак, σ_v ограничены; ясно тогда, что и $k_0 = \sup k < +\infty$. Переходя к частичной последовательности, можем считать, что $\lim p_s^{(v)} = \bar{p}_s$; тогда $\sum \bar{p}_s Z^{(s)} \geq -Z_0$, $\sum \bar{p}_s Y^{(s)} \geq 0$, $\sum \bar{p}_s X^{(s)} \geq k_0 X_0$, т. е. план $\bar{P} (\bar{p}_1, \dots, \bar{p}_N)$ оптимальный.

Далее рассмотрим в $(l+m+n)$ -мерном пространстве множество K векторов $U = (X, Y, Z)$, отвечающих всем допустимым планам. K представляет многогранный выпуклый конус. Точка $(\bar{X}, \bar{Y}, \bar{Z})$, отвечающая оптимальному плану, лежит на его границе, так как положительный гипероктант пространства, транспонированный в точку $(\bar{X}, \bar{Y}, \bar{Z})$, не содержит внутренних точек конуса.

Рассмотрим гиперплоскость H , разделяющую этот гипероктант и конус K . Она имеет уравнение вида $(\Xi, X) + (|H|, Y) + (Z, Z) = 0$. Коэффициенты этого уравнения — неотрицательные числа ξ_i, η_j, ζ_k — и будут требуемыми множителями. Так как для всех способов соответствующие векторы принадлежат конусу, то эти векторы лежат по одну сторону от H , т. е. $(\Xi, X^{(s)}) + (|H|, Y^{(s)}) + (Z, Z^{(s)}) \leq 0$.

Далее имеем $\sum \bar{p}_s [(\Xi, X^{(s)}) + (|H|, Y^{(s)}) + (Z, Z^{(s)})] = (\Xi, X) + (|H|, Y) + (Z, \bar{Z}) \leq 0$, откуда ясно, что $(\Xi, X^{(s)}) + (|H|, Y^{(s)}) + (Z, Z^{(s)}) = 0$ при $\bar{p}_s > 0$. Последнее утверждение теоремы проверяется без труда.

Замечание 1. Условие, поставленное в теореме, является естественным. Именно, если бы для плана, удовлетворяющего (6), оказалось

$\sum \tilde{p}_i > 0$ и $|\tilde{X}| + |\tilde{Y}| + |\tilde{Z}| > 0$, то это означало бы, что некоторые виды продуктов или факторов могут быть произведены без затрат. Очевидно, они должны были быть исключены из рассмотрения. Если же $\sum \tilde{p}_i > 0$ и $\tilde{X} = 0, \tilde{Y} = 0, \tilde{Z} = 0$, то один из видов продукции или факторов может быть выражен через другие.

З а м е ч а н и е 2. Условия, определяющие оптимальный план, могут быть взяты и в ином виде. Например, можно потребовать, чтобы объем производства некоторых продуктов был зафиксирован в задании, либо состав и объем продукции могут быть полностью заданы, а требуется получить минимум затрат всех или определенного вида.

Приведенные рассуждения распространяются на все подобные случаи. Для существования плана важна только компактность множества планов, удовлетворяющих поставленным ограничениям, а для наличия множителей — чтобы состояние было экстремальным (имелся исходящий из искомой точки луч, заведомо не принадлежащий внутренности множества K).

Отметим еще, что если никаких предварительных условий не ставится, а дан некоторый план условно оптимальный, в том смысле, что невозможно изменение его, при котором бы объемы производства по всем видам продуктов увеличились, а все виды затрат производственных факторов уменьшились, то для такого плана имеются множители указанного в теореме вида.

З а м е ч а н и е 3. В том частном случае, когда промежуточные продукты отсутствуют, а в каждом способе фигурирует только один вид продукта (либо только один вид производственных факторов), для характеристики плана достаточно ввести оценки только для продуктов (или, соответственно, только для факторов).

З а м е ч а н и е 4. Результаты рассмотрения задач А, В, С в работе ⁽¹⁾ представляют следствия данной теоремы. Частный случай этой теоремы, с более стеснительными условиями (модель Леонтьева), имеется в ⁽²⁾.

Для эффективного решения задач о построении оптимального плана могут быть использованы различные методы, основанные на применении «разрешающих множителей», дающих характеристику максимального плана.

Прежде всего, если имеется некоторый план, удовлетворяющий условиям (3), (4), (5), то, чтобы убедиться в его экстремальности, достаточно проверить возможность определения множителей из условий (8), чтобы при этом были удовлетворены (7) и условия равенства нулю некоторых из множителей. Если такого плана заранее не дано, для одновременного нахождения оптимального плана и системы множителей может быть применено несколько процессов последовательных приближений:

1) Последовательное улучшение плана. Исходя из некоторого плана, удовлетворяющего условиям (3), (4), (5), определяем множители из условий (8); если условия (7) оказываются невыполненными, обнаруживается способ, присоединение которого позволяет повысить значение k (^(3, 4) и ⁽⁵⁾, гл. I, § 7).

Иначе говоря, к точке (\bar{X}, \bar{Y}, Z) приближаемся постепенно изнутри конуса. Сходный процесс, но без использования разрешающих множителей, используется в так называемом симплекс-методе Данцига ⁽⁶⁾ в линейном программировании.

2) Приближение условно-оптимальными планами. Задавшись некоторой системой множителей, выбираем в соответствии с (7) и (8) способы, включаемые в план, и строим его с учетом (3), (4). Затем видоизменяем множители, последовательно повышая значение k (движение по поверхности конуса; см. ⁽¹⁾ и ⁽⁵⁾, гл. I, § 6). Усовершенствованием этого приема является алгоритм метода крайней точки ⁽⁷⁾.

3) Приближение к системе множителей, а также к плану с введением двусторонних границ для значений множителей (см. ⁽⁵⁾, гл. I, § 8).

Перечисленные методы нахождения плана с применением «разрешающих множителей» (оценок) оказываются эффективными даже в весьма сложных случаях. Помимо облегчения нахождения оптимального плана, использо-

вание множителей позволяет решать ряд других вопросов: корректировка плана при изменении условий, оценка целесообразности использования способов, не учтенных при составлении плана, и т. п.

С помощью задачи, рассмотренной выше, может быть проанализирована и более сложная задача, когда план рассматривается не для одного, а для ряда моментов времени $t = 1, 2, \dots, T$. Рассматривая каждый вид продукции и факторов в разные моменты как самостоятельный вид продукции или факторов, технологические способы π_s характеризуем уже посредством трех матриц: $X^{(s)} = \|x_{i,t}^{(s)}\|$; $Y^{(s)} = \|y_{j,t}^{(s)}\|$; $Z^{(s)} = \|z_{k,t}^{(s)}\|$ ($i=1, 2, \dots, l$; $j=1, 2, \dots, m$; $k=1, 2, \dots, n$; $s=1, 2, \dots, N$; $t=1, 2, \dots, T$).

Понятие «оптимальный план» можно здесь ввести различными способами, например, потребовать, чтобы продукция всегда была не ниже заданной, а ее среднее по времени имело данный состав и максимальное возможное значение. Мы не будем останавливаться на каком-либо из подобных условий, а ограничимся характеристикой условно-оптимального плана (ср. замечание 3). На основании доказанной теоремы заключаем, что каждому условно-оптимальному плану будут отвечать матрицы множителей $\Xi = \|\xi_{i,t}\|$, $\eta = \|\eta_{j,t}\|$; $Z = \|\zeta_{k,t}\|$, так что выполнены условия, подобные (7), (8). Естественно эти множители (оценки) нормировать. Например, полагая $\xi_{i,t} = \lambda_t \xi'_{i,t}$, ..., можем добиться выполнения условия $\sum_i \xi'_{i,t} = 1$ ($t=1, 2, \dots, T$), т. е. чтобы набор конечной продукции имел оценку 1. Однако тогда условия (7) и (8) примут уже иной вид, например (7) заменится на

$$\sum_t \lambda_t \left(\sum_i \xi'_{i,t} x_{i,t}^{(s)} + \sum_j \eta'_{j,t} y_{j,t}^{(s)} + \sum_k \zeta'_{k,t} z_{k,t}^{(s)} \right) \leq 0, \quad (7')$$

т. е. при оценке производственных способов продукция и затраты, производимые в различные моменты, должны быть приведены к одному моменту с помощью множителей λ_t . Величины λ_t (правильнее λ_t^{-1}) представляют общую характеристику роста продукции со временем для данного плана. Помимо наглядного экономического смысла, их выделение весьма полезно при разыскании оптимального плана. Именно, целесообразно применять следующий процесс последовательных приближений. Задавшись некоторыми способами, затрагивающими ряд моментов, определить затем оценки для каждого момента, исходя из полученных заданий по составу продукции и затрат, учитывая при этом способы, включающие только элементы данного момента. Затем на основании полученных оценок найти λ_t и оценить способы, включающие разновременные элементы. Используя некоторые из них, улучшить план и т. д.

Ленинградское отделение
Математического института им. В. А. Стеклова
Академии наук СССР

Поступило
4 III 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. В. Канторович, Математические методы в организации планировании производства, Л., 1939. ² D. Gale, Math. Scand., 3, 2 (1955). ³ Л. В. Канторович, ДАН, 37, 227 (1942). ⁴ Л. В. Канторович, М. К. Гавурин, Сборн. Проблемы повышения эффективности работы транспорта, Изд. АН СССР, 1949, стр. 110—138. ⁵ Л. В. Канторович, В. А. Залгаллер, Расчет рационального раскроя промышленных материалов, Л., 1951. ⁶ T. Koopmans (Ed.), Activity Analysis of Production and Allocation, N. Y., 1951. ⁷ Г. Ш. Рубинштейн, ДАН, 100, №4 (1955).

А. Ф. ЛАВРИК

О ПРЕДСТАВЛЕНИИ ЧИСЕЛ В ВИДЕ СУММЫ ПРОСТОГО ЧИСЛА И СТЕПЕНИ ЗАДАННОГО ЦЕЛОГО ЧИСЛА

(Представлено академиком И. М. Виноградовым 7 III 1957)

§ 1. Настоящая работа посвящена изучению [вопроса о числе представлений натуральных чисел n в виде

$$n = p + a^i,$$

где p — простое число; $a \geq 2$ — данное целое число; $i \geq 0$ целое.

Теорема 1. В интервале $(0, x)$ содержится более $\frac{\alpha x}{\lg a}$ чисел, представимых одним и только одним способом в виде суммы простого числа и степени заданного целого числа $a > a_0$, где α — абсолютная положительная константа.

Без ограничения на число a справедлива теорема 2.

Теорема 2. Существует такое постоянное число k , не зависящее от x и a , что число чисел $n \leq x$, для которых уравнение $n = p + a^i$, где p — простое, $a \geq 2$ — заданное целое число, $i \geq 0$ целое, имеет $1, 2, \dots, k$ решений, будет более $\frac{\gamma x}{\lg a}$, где $\gamma > 0$ — постоянная.

Теоремы 1 и 2 уточняют известные результаты Н. П. Романова ⁽¹⁾, Э. Ландау ⁽³⁾ и получаются из более общей теоремы.

Теорема 3. Пусть $\psi(n, x)$ — число решений уравнения

$$n = p + a^i,$$

где $p \leq x$ — простое число, $a \geq 2$ — заданное целое число, $i \geq 0$ целое, $a^i \leq x$. Далее, $F_m(x)$ — число чисел $n \leq 2x$, для которых $\psi(n, x) = m$, $m > 0$ — целое; k — любое нечетное положительное число. Положим еще

$$\Phi_k(x) = F_1(x) + \dots + F_k(x).$$

Тогда

$$\Phi_k(x) \geq \frac{4kx}{(k+1)^2 \lg a} \left(1 - \frac{c_1 \lg^2 \lg 2a}{k \lg a} - \frac{c_2}{\lg x} \right),$$

где c_1, c_2 — положительные абсолютные константы.

Наметим путь доказательства теоремы 3. Имеем

$$\sum_{m=1}^k m F_m(x) = \sum_{n=1}^{2x} \psi(n, x) - \sum_{\substack{n=1 \\ \psi(n, x) > k}}^{2x} \psi(n, x). \quad (1)$$

Далее, замечаем, что вычитаемое в равенстве (1) не превосходит

$$\sum_{n=1}^{2x} \psi(n, x) [\psi(n, x) - k] + \sum_{m=1}^{k-1} m (k - m) F_m(x). \quad (2)$$

Из (1) и (2) следует

$$\max_{1 \leq m \leq k} \{m(k-m+1)\} \Phi_k(x) \geq \sum_{n=1}^{2x} \psi(n, x) [k+1 - \psi(n, x)]. \quad (3)$$

Теперь воспользуемся тождеством Н. П. Романова ⁽¹⁾

$$\sum_{n=1}^{2x} \psi^2(n, x) = \sum_{n=1}^{2x} \psi(n, x) + 2 \sum_{n=1}^x A_1(n, x) A_2(n, x), \quad (4)$$

где $A_1(n, x)$ и $A_2(n, x)$ — соответственно число решений уравнений:

$$p_i - p_j = n, \quad p_i, p_j \leq x \text{ — простые числа;} \\ a^u - a^t = n, \quad a^u, a^t \leq x, \quad u, t \geq 0 \text{ — целые числа.}$$

Из (3) и (4) получаем

$$\Phi_k(x) \geq \frac{k}{(k+1)^2} \sum_{n=1}^{2x} \psi(n, x) - \frac{8}{(k+1)^2} \sum_{n=1}^x A_1(n, x) A_2(n, x). \quad (5)$$

Нетрудно видеть, что

$$\sum_{n=1}^{2x} \psi(n, x) = \pi(x) N(x), \quad (6)$$

где $\pi(x)$ — число простых чисел $\leq x$; $N(x)$ — число чисел $a^i \leq x$.

На основании исследований Вигго Бруна, Л. Г. Шнирельмана ⁽²⁾, Н. П. Романова ⁽¹⁾, Э. Ландау

$$\sum_{n=1}^x A_1(n, x) A_2(n, x) < cx \frac{\lg^3 \lg 2a}{\lg^2 a}, \quad (7)$$

где $c > 0$ — абсолютная постоянная.

Соединяя оценки (5)–(7), получаем теорему 3.

§ 2. Дополнением к теоремам 1 и 2 являются следующие два предложения.

Теорема 4. Существует бесчисленное множество чисел n , для которых (в обозначениях теоремы 3) при $x \rightarrow \infty$ имеем

$$\psi(n, x) > \delta \lg \lg n,$$

где $\delta > 0$ — некоторая постоянная.

Теорема 5. Если $\gamma(x)$ — любая положительная функция, неограниченно возрастающая при $x \rightarrow \infty$, и $M(x)$ — число чисел $n \leq x$, для которых

$$\psi(n, x) > \gamma(x),$$

то

$$M(x) = o(x).$$

Ташкентский государственный педагогический институт
им. Низами

Поступило
4 III 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. П. Романов, Усп. матем. наук, 7, 47 (1940). ² Л. Г. Шнирельман, Усп. матем. наук, 7, 7 (1940). ³ E. Landau. Acta Arithmetica, 1, 43 (1935). ⁴ К. Ргасхаг, J. London. Math. Soc., 29, № 3 (1954).

О. Б. ЛЫКОВА

О ПОВЕДЕНИИ РЕШЕНИЙ СИСТЕМЫ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ
УРАВНЕНИЙ В ОКРЕСТНОСТИ ИЗОЛИРОВАННОГО СТАТИЧЕСКОГО
РЕШЕНИЯ

(Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 25 II 1957)

Рассмотрим систему дифференциальных уравнений

$$\frac{dx}{dt} = X(x) + \varepsilon X^*(t, x, \varepsilon), \quad (1)$$

где ε — малый положительный параметр.

Сделаем следующие предположения:

а) Система невозмущенных уравнений

$$\frac{dx}{dt} = X(x) \quad (2)$$

имеет изолированное статическое решение, соответствующее точке равновесия

$$x = 0, \quad X(0) = 0 \quad (X'_x(0) \neq 0). \quad (3)$$

б) Функции $X(x) + \varepsilon X^*(t, x, \varepsilon)$ в области

$$-\infty < t < \infty, \quad x \in U_{\sigma_0}, \quad 0 < \varepsilon < \varepsilon_0, \quad (4)$$

где U_{σ_0} — σ_0 -окрестность точки $x = 0$, являются периодическими по t с периодом 2π и обладают ограниченными и равномерно непрерывными производными по x, ε любого порядка.

в) Для уравнений в вариациях

$$\frac{d\delta x}{dt} = X'_x(0) \delta x, \quad (5)$$

соответствующих статическому решению (3), характеристическое уравнение

$$|J_n z - A| = 0 \quad (A = X'_x(0)) \quad (6)$$

имеет пару чисто мнимых корней ($z_1 = i\omega$, $z_2 = -i\omega$), а остальные корни (z_3, \dots, z_n) имеют отрицательные действительные части.

При этих предположениях можно доказать, что система (1) имеет единственное локальное интегральное многообразие, параметрическое представление которого зависит от двух произвольных постоянных, к которому с течением времени будут стремиться любые решения, начальные значения которых находятся достаточно близко к указанному интегральному многообразию.

Запишем систему (1) в виде

$$\frac{dx}{dt} = X'_x(0)x + \{\bar{X}(x) + \varepsilon X^*(t, x, \varepsilon)\}, \quad (7)$$

где $\bar{X}(x)$ начинается с членов второго порядка относительно x и, следо-

вательно, найдутся также \bar{C} и δ_0 , что при $|\lambda| < \delta_0$ будет иметь место неравенство

$$|\bar{X}(x)| \leq \bar{C}x^2 \quad (\delta_0 < \sigma_0). \quad (8)$$

Как известно, общее решение системы уравнений (5) имеет вид

$$\delta x = C_1 A e^{i\omega t} + C_2 B e^{-i\omega t} + D \bar{h},$$

где C_1, C_2 — произвольные постоянные (C_1, C_2 — комплексно-сопряженные); A, B — постоянные векторы; D — постоянная матрица; \bar{h} является линейной комбинацией из произведений полиномов на затухающие экспоненты, содержащей $n-2$ произвольных постоянных.

Совершая в системе (7) замену переменных

$$x = A\xi + B\xi^* + Dh, \quad (9)$$

получим

$$\begin{aligned} \frac{d\xi}{dt} &= i\omega\xi + P(t, \xi, \xi^*, h, \varepsilon), \\ \frac{d\xi^*}{dt} &= -i\omega\xi^* + Q(t, \xi, \xi^*, h, \varepsilon), \\ \frac{dh}{dt} &= Hh + R(t, \xi, \xi^*, h, \varepsilon), \end{aligned} \quad (10)$$

где H — квадратная матрица $(n-2)$ -го порядка, для которой уравнение

$$|J_{n-2}z - H| = 0$$

имеет все корни с отрицательными вещественными частями.

При этом можно указать такое ρ_1 ($\rho_1 < \frac{\delta_0}{|A| + |B| + |D|}$), что для любых $|\xi| < \rho_1$, $|\xi^*| < \rho_1$, $|h| < \rho_1$ будет $|x| < \delta_0$, и функции $P(t, \xi, \xi^*, h, \varepsilon)$, $Q(t, \xi, \xi^*, h, \varepsilon)$ при $h=0$ в области

$$-\infty < t < \infty, \quad |\xi| < \rho, \quad |\xi^*| < \rho, \quad |h| < \rho, \quad 0 < \varepsilon < \varepsilon_0, \quad (11)$$

стремятся к нулю при $\varepsilon \rightarrow 0$, $\rho^2 \rightarrow 0$ ($\rho < \rho_1$).

После этого для основного уравнения (1) можем сформулировать следующую теорему.

Теорема. Пусть для системы уравнений (1) выполняются условия а), б), в). Тогда можно указать положительные числа ε' , δ_1 , ρ_1 ($\delta_1 < \rho_1 < \frac{\delta_0}{|A| + |B| + |D|}$), такие, что при любом положительном $\varepsilon < \varepsilon'$, $\delta < \delta_1$, $\rho < \rho_1$ будут справедливы следующие утверждения:

1. Уравнение (1) имеет единственное двумерное локальное* интегральное многообразие \mathcal{M}_t , лежащее в области $U_{\sigma_1}^{\varepsilon'}$, где $\sigma_1 = \rho_1\{|A| + |B| + |D|\}$.

2. На локальном интегральном многообразии уравнение (1) эквивалентно системе

$$\begin{aligned} \frac{d\xi_t}{dt} &= i\omega\xi_t + P_1(t, \xi_t, \xi_t^*, \varepsilon), \\ \frac{d\xi_t^*}{dt} &= -i\omega\xi_t^* + Q_1(t, \xi_t, \xi_t^*, \varepsilon), \end{aligned} \quad (12)$$

* Будем называть \mathcal{M}_t локальным интегральным многообразием, если из соотношения $x(t_0, \xi_0, \xi_0^*, \varepsilon) \in \mathcal{M}_t$, $|\xi_0| < \rho_1$, $|\xi_0^*| < \rho_1$, справедливого в момент $t = t_0$, следует $x(t, \xi_t, \xi_t^*, \varepsilon) \in \mathcal{M}_t$ для любого t до тех пор, пока $|\xi_t| < \rho_1$, $|\xi_t^*| < \rho_1$.

где функции $P_1(t, \xi_t, \xi_t^*, \varepsilon)$, $Q_1(t, \xi_t, \xi_t^*, \varepsilon)$ определены в области (11), обладают ограниченными и равномерно непрерывными производными, являются периодическими по t с периодом 2π .

3. Локальное интегральное многообразие \mathcal{M}_ε допускает параметрическое представление вида

$$x^*(t) = A\xi_t + B\xi_t^* + Dh_t^M = F(t, \xi_t, \xi_t^*, \varepsilon), \quad (13)$$

где $F(t, \xi_t, \xi_t^*, \varepsilon)$ определена в области

$$-\infty < t < \infty, \quad |\xi_t| < \rho_1, \quad |\xi_t^*| < \rho_1, \quad 0 < \varepsilon < \varepsilon', \quad (14)$$

имеет ограниченные и равномерно непрерывные производные по $\xi_t, \xi_t^*, \varepsilon$ любого порядка и обладает периодом 2π относительно t .

4. Локальное интегральное многообразие притягивает к себе (до тех пор, пока $|\xi_t| < \rho_1, |\xi_t^*| < \rho_1$) любые решения системы (1) $x(t)$, начальные значения которых принадлежат U_{δ_1} , т. е. имеют место неравенства

$$|x(t) - x^*(t)| \leq C_1(\varepsilon, \delta^2) e^{-\gamma(t-t_0)}; \quad (15)$$

$$\left| \frac{d\xi_t}{dt} - i\omega\xi_t - \varepsilon P_1(t, \xi_t, \xi_t^*, \varepsilon) \right| \leq C_2(\varepsilon, \delta^2) e^{-\gamma(t-t_0)}; \quad (16)$$

$$\left| \frac{d\xi_t^*}{dt} + i\omega\xi_t^* - \varepsilon Q_1(t, \xi_t, \xi_t^*, \varepsilon) \right| \leq C_3(\varepsilon, \delta^2) e^{-\gamma(t-t_0)}.$$

Рассмотрим частный случай системы (1), когда $X(x) = Px$, где $P = \|p_{jk}\|$ — постоянная матрица n -го порядка, т. е. будем рассматривать систему

$$\frac{dx}{dt} = Px + \varepsilon X^*(t, x, \varepsilon), \quad (17)$$

где ε — малый положительный параметр; X^* — n -мерный вектор евклидова пространства. При этом $X^*(t, x, \varepsilon)$ является периодической функцией t с периодом 2π , обладающей ограниченными и равномерно непрерывными производными любого порядка в области

$$-\infty < t < \infty, \quad 0 < \varepsilon < \varepsilon_0, \quad \|x\| < N, \quad N = \text{const}. \quad (18)$$

Положим, что характеристическое уравнение для системы первого приближения $dx/dt = Ax$ имеет пару чисто мнимых корней $\pm i\omega$, а остальные корни z_3, \dots, z_n имеют отрицательные вещественные части.

При выполнении этих условий имеет место теорема, устанавливающая, аналогично предыдущей теореме, существование и единственность интегрального многообразия для системы (17), к которому с течением времени будут стремиться любые решения системы (17). Однако, в отличие от предыдущей теоремы, имеющей локальный характер, в данном случае это свойство притяжения выполняется уже для любых (конечных) значений $x(t)$.

Институт математики
Академии наук СССР

Поступило
25 II 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. Н. Боголюбов, Ю. А. Митропольский, Асимптотические методы в теории нелинейных колебаний, 1955. ² О. Б. Лыкова, Доповіді АН УРСР, № 2 (1957).

В. П. МИХАЙЛОВ

ОБ АНАЛИТИЧЕСКОМ РЕШЕНИИ ЗАДАЧИ ГУРСА ДЛЯ СИСТЕМЫ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ

(Представлено академиком И. Г. Петровским 14 II 1957)

В настоящей заметке рассматривается следующая задача: найти аналитическое в некоторой области $|x| < r_0$, $|t| < r_0$ решение $u_1(x, t), \dots, u_n(x, t)$ системы дифференциальных уравнений

$$F_i(x, t, u_1, \dots, u_n, \partial u_1/\partial x, \dots, \partial u_n/\partial t), \quad i = 1, 2, \dots, n, \quad (1)$$

такое, чтобы

$$u_i(x, t)|_{l_i} = 0, \quad i = 1, 2, \dots, n, \quad l_i — \text{прямая } x = \mu_i t. \quad (2)$$

Если $\mu_i \neq 0$, $i = 1, 2, \dots, n$, то, подставляя $\frac{\partial u_i}{\partial x} = \sqrt{\frac{1 + \mu_i^2}{\mu_i^2}} \frac{\partial u_i}{\partial l_i} - \frac{1}{\mu_i} \frac{\partial u_i}{\partial t}$ в (1) при $x = t = 0$, получим, в силу того, что $u_i|_0 = \partial u_i/\partial l_i|_0 = 0$, систему уравнений относительно $(\partial u_i/\partial t)_0$, $i = 1, 2, \dots, n$, которую в дальнейшем будем считать однозначно разрешимой. Относительно функций $F_i(x, t, u_k, \partial u_k/\partial x, \partial u_k/\partial t)$ предполагается аналитичность в области $|x| < R_0$, $|t| < R_0$, $|u_i| < R_0$, $|\partial u_i/\partial x - (\partial u_i/\partial x)_0| < R_0$, $|\partial u_i/\partial t - (\partial u_i/\partial t)_0| < R_0$, где $(\partial u_i/\partial x)_0 = (-1/\mu_i)(\partial u_i/\partial t)_0$.

Аналогично рассматривается случай, когда функции $u_i(x, t)$, $i = 1, 2, \dots, n$, заданы не на прямых l_i , $i = 1, 2, \dots, n$, а на произвольных аналитических кривых, проходящих через начало координат.

Эта задача является непосредственным обобщением задач, рассмотренных Э. Гурса ⁽¹⁾, Н. М. Гюнтером ⁽²⁾ и С. Л. Соболевым ⁽³⁾.

1. Разлагая $F_i(x, t, u_k, \partial u_k/\partial x, \partial u_k/\partial t)$ в ряд Тейлора по $\partial u_k/\partial x$ и $\partial u_k/\partial t$ в окрестности $(\partial u_k/\partial x)_0$ и $(\partial u_k/\partial t)_0$, соответственно, получим

$$\frac{\partial u_k}{\partial t} = \sum_{j=1}^n b_{kj} \frac{\partial u_j}{\partial x} + \Phi_k\left(x, t, \dots, \frac{\partial u_n}{\partial t}\right), \quad k = 1, 2, \dots, n; \quad (3)$$

$$\|b_{ij}\| = \left\| \frac{\partial F_i}{\partial (\partial u_s/\partial t)} \right\|^{-1} \left\| \frac{\partial F_i}{\partial (\partial u_s/\partial x)} \right\|; \quad \frac{\partial \Phi_k}{\partial (\partial u_s/\partial t)} \Big|_0 = \frac{\partial \Phi_k}{\partial (\partial u_s/\partial x)} \Big|_0 = 0, \quad (4)$$

b_{ij} действительны.

Предположим для простоты, что инвариантные множители матрицы $\|b_{ij}\| - \lambda E$ первого порядка; пусть $\lambda_1, \dots, \lambda_n$ — корни уравнения

$$\det(\|b_{ij}\| - \lambda E) = 0 \quad (5)$$

(общий случай матрицы $\|b_{ij}\|$ не требует существенного изменения метода, и все результаты этой заметки полностью переносятся и на этот случай). Пусть $S = \|s_{ij}\|$, $\det \|s_{ij}\| \neq 0$, $S^{-1} = \|\sigma_{ij}\|$, $S^{-1}\|b_{ij}\|S = \Lambda =$

$\begin{vmatrix} \lambda_1 & 0 \\ & \ddots \\ 0 & \lambda_n \end{vmatrix}$. Решение задачи (1)–(2) эквивалентно решению в аналитических функциях $u_i(x, t)$, $\psi_i(t)$, $i = 1, 2, \dots, n$, системы

$$u_i(x, t) = \sum_{j=1}^n s_{ij} \psi_j(x + \lambda_j t) + \sum_{j=1}^n \sum_{l=1}^n s_{ij} \tau_{jl} \int_0^t \Phi_{il}(x + (t - \tau) \lambda_{il}, \tau, u_r(x + (t - \tau) \lambda_{il}, \tau), \dots) d\tau; \quad (6)$$

$$0 = \sum_{j=1}^n s_{ij} \psi_j(\lambda_{ij} t) + \sum_{j=1}^n \sum_{l=1}^n s_{ij} \tau_{jl} \int_0^t \Phi_{il}(\lambda_{ij} t - \lambda_{jl} \tau, \tau, u_r(\lambda_{ij} t - \lambda_{jl} \tau, \tau), \dots) d\tau, \quad (7)$$

где $\lambda_{ij} = \lambda_j + \mu_i$, $i, j = 1, 2, \dots, n$.

2. Рассмотрим случай, когда корни $\lambda_1, \dots, \lambda_n$ уравнения (5) действительны. Тогда справедлива следующая теорема.

Теорема 1. Для того чтобы регулярная задача Гурса (1)–(2) (определение регулярности дано ниже) имела единственное решение в классе аналитических функций, необходимо и достаточно, чтобы точка $\mu = (\mu_1, \dots, \mu_n)$ в n -мерном пространстве угловых коэффициентов прямых (2) не лежала ни на одной из конечного числа алгебраических поверхностей

$$\Delta_k(\mu_1, \dots, \mu_n) = 0, \quad k = 0, 1, \dots, m_0, \quad m_0 \geq 1, \quad (8)$$

которые полностью определяются числами b_{ij} , $i, j = 1, 2, \dots, n$.

Доказательство. Рассмотрим сначала случай, когда Φ_i не зависят от u_k , $\partial u_k / \partial x$, $\partial u_k / \partial t$, $k = 1, 2, \dots, n$. Тогда решение задачи проводится непосредственно: дифференцируем (7) m раз по t , полагаем $t = 0$, определяем из полученной системы линейных уравнений $\psi_i^{(m)}(0)$ однозначно, если только $\Delta_m(\mu) = \det \|s_{ij} \lambda_{ij}^m\| \neq 0$. При этом

$$\psi_i^{(m)}(0) = \sum_{s=1}^n \Delta_{si}^{(m)}(\mu) \sum_{k=1}^n \sum_{j=1}^n s_{ik} \tau_{kj} \left(\frac{d^m}{dt^m} \int_0^t \Phi_j(\quad) d\tau \right)_0 / \Delta_m(\mu), \quad (9)$$

где $\Delta_{sj}^{(m)}(\mu)$ — алгебраическое дополнение элемента $s_{sj} \lambda_{sj}^m$ в $\Delta_m(\mu)$. Пусть

$$\Delta_m(\mu) = \sum_{i_k, j_k} A_{i_1 \dots i_n, j_1 \dots j_n}^{i_1 \dots i_n} (\lambda_{i_1 j_1} \dots \lambda_{i_n j_n})^m.$$

После приведения подсбных членов (членов, у которых модули выражений $(\lambda_{i_1 j_1} \dots \lambda_{i_n j_n})^m$ совпадают) получим

$$\Delta_m(\mu) = \sum_{i_k, j_k} B_{i_1 \dots i_n, j_1 \dots j_n}^{i_1 \dots i_n}(m) |\lambda_{i_1 j_1} \dots \lambda_{i_n j_n}|^m.$$

В силу действительности λ_i $B_{i_1 \dots i_n, j_1 \dots j_n}^{i_1 \dots i_n}(m)$ принимает лишь два значения в зависимости от четности m . Поэтому, если $\Delta_0(\mu) \neq 0$, $\Delta_1(\mu) \neq 0$, то при больших $m > m_0$ $|\Delta_m(\mu)| > C [\rho(\mu)]^m$, где $\rho(\mu) = \min |\lambda_{i_1 j_1} \dots \lambda_{i_n j_n}| > 0$, $\lambda_{ij} \neq 0$. Отсюда очевидна замена условий $\Delta_m(\mu) \neq 0$ для $m = 0, 1, \dots$ на условия $\Delta_m(\mu) \neq 0$ при $m = 0, 1, \dots, m_0$, $m_0 \geq 1$.

Из (8) имеем

$$|\psi_i^{(m)}(0)| \leq \frac{s \sigma n^3 M_1 R_1^m M}{c [\rho(\mu)]^m R^m} m! = C_1 M (r_1(\mu))^m m!, \quad (10)$$

где $s = \max_{i,j} |s_{ij}|$, $\sigma = \max_{i,j} |\sigma_{ij}|$, $|\Delta_{si}^{(m)}(\mu)| \leq M_1 R_1^m$, $M = \max_i |\Phi_i|$,

$$R_1 = \max_{i,j} \left(\max_k |\lambda_{i,j_1} \dots \lambda_{i,j_{k-1}} \lambda_{i,j_k} \lambda_{i,j_{k+1}} \dots \lambda_{i,j_n}| \right), \left| \frac{d^m}{dt^m} \int_0^t \Phi_i(\tau) d\tau \right| < \frac{M}{R^m}.$$

Оценка (10) доказывает аналитичность $\psi_i(t)$ для $|t| < r_1(\mu)$. Если в пространстве μ взять замкнутую область F , не содержащую точек поверхности (8), и обозначить $r_0 = \inf_{\mu \in F} r_1(\mu) > 0$, то в области $|t| < r_0$ при $\mu \in F$ существуют аналитические $\psi_i(t)$, а значит, из (6), и решение задачи Гурса (1) — (2). Пусть теперь Φ_j зависят от u_k , $\partial u_k / \partial x$, $\partial u_k / \partial t$. Воспользовавшись (4), легко получить в случае выполнения условий теоремы 1 единственность решения.

Для доказательства сходимости рядов Тейлора для $u_i(x, t)$, $i = 1, 2, \dots, n$, можно воспользоваться методом последовательных приближений. Пусть $u_i^{(0)} \equiv 0$, $i = 1, 2, \dots, n$, в некоторой ограниченной области G_0 ,

$$u_i^{(m)}(x, t) = \sum_{j=1}^n s_{ij} \psi_j^{(m)}(x + \lambda_j t) + \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n s_{ij} \sigma_{jk} \int_0^t \Phi_k(\dots, u_r^{(m-1)}(x + (t - \tau) \lambda_k, \tau), \dots) d\tau; \quad (11)$$

$$0 = \sum_{j=1}^n s_{ij} \psi_j^{(m)}(\lambda_{ij} t) + \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n s_{ij} \sigma_{jk} \int_0^t \Phi_k(\dots, u_r^{(m-1)}(\lambda_{ik} t - \lambda_k \tau, \tau), \dots) d\tau. \quad (12)$$

Обозначим через $G_1(G_0)$ область определения $u_i^{(1)}(x, t)$, $i = 1, \dots, n$. Задачу (1) — (2) назовем регулярной, если $G_1(G_0) \supset G_0$.

Из (11), (12), принимая во внимание рассмотренный выше случай, когда Φ_i зависят лишь от x и t , следует существование всех $u_i^{(m)}(x, t)$, $i = 1, 2, \dots, n$, $m \geq 0$. Остается доказать, что: 1) области сходимости $u_i^{(m)}(x, t)$ можно выбрать не зависящими от m ; 2) последовательные приближения не выходят из области определения $\Phi_i(x, t, u_k, \partial u_k / \partial x, \partial u_k / \partial t)$; 3) существуют равномерные пределы $\lim_{m \rightarrow \infty} u_i^{(m)}(x, t) = u_i(x, t)$, $i = 1, 2, \dots, n$, при $|t| < \rho_0$, $|x| < \rho_0$.

В общем случае доказательство этих свойств опирается в основном на следующие вспомогательные предложения: 1) если для некоторой точки $\mu^0 = (\mu_1^0, \dots, \mu_n^0)$ в пространстве угловых коэффициентов прямых (2) существует единственное аналитическое решение задачи Гурса, то это справедливо и в малой окрестности μ^0 ; 2) можно найти такое аффинное преобразование (x, t) , что все μ_i переходят в μ'_i , $\mu'_i < 0$, $|\mu'_i| < \varepsilon$, а λ_i в λ'_i , $\lambda'_i > 0$, $\lambda'_i < \varepsilon$, где $\varepsilon > 0$ произвольно.

Рассмотрим частный случай системы (3), в котором свойства 1) — 3) легко доказываются. Пусть $\rho_i = \max_j |\lambda_{ij}|$, $1 \leq j \leq n$, и пусть: а) элемент $s_{i,j(i)} \lambda_{i,j(i)}$ матрицы $\|s_{ij} \lambda_{ij}\|$ — единственный в i -строке со свойством $\max_j |\lambda_{ij}| = \rho_i = |\lambda_{i,j(i)}|$; б) $j(i_1) \neq j(i_2)$ при $i_1 \neq i_2$; в) $s_{i,j(i_0)} \neq 0$, если $\lambda_{i,j(i_0)} = \rho_i$. Пусть при $m = 1$ первое приближение $\psi_i^{(1)}(t)$ определяется для $|t| < r_1$; при выполнении свойств а), б), в) система (12) позволяет

аналитически продолжить $\psi_i^{(1)}(t)$ в круг максимально допустимого функциями Φ_i радиуса, где заранее можно предполагать выполненными такие оценки для $\psi_i^{(1)}(t)$ и $u_i^{(1)}(x, t)$, что $u_i^{(1)}(x, t)$ не выходят из области определения Φ_i , и т. д. Предположение регулярности задачи, как показывает пример Мере ⁽⁵⁾, существенно.

3. Пусть несколько корней уравнения (5) недействительны. Тогда справедливы следующие теоремы (через M обозначено множество в n^2 -мерном пространстве $\{b_{ij}, i, j = 1, 2, \dots, n\}$, на котором среди $\text{Im } \lambda_i$ есть не равные нулю).

Теорема 2. Если среди корней уравнения (5) есть недействительные, то для некоторого всюду плотного множества в M и почти всех $\mu(\mu_1, \dots, \mu_n)$ в n -мерном пространстве угловых коэффициентов прямых (2) задача Гурса не имеет аналитического решения.

Теорема 3. Если среди корней уравнения (5) есть недействительные, то для некоторого всюду плотного множества в M существует всюду плотное множество значений $\mu(\mu_1, \dots, \mu_n)$, для которых задача Гурса имеет единственное аналитическое решение.

В качестве простого примера рассмотрим систему уравнений Коши — Римана

$$\partial u / \partial t = \partial v / \partial x, \quad \partial u / \partial x = -\partial v / \partial t,$$

а вместо (2)

$$u(x, t)|_{x=\mu t} = \varphi_1(t), \quad v(x, t)|_{x=\nu t} = \varphi_2(t).$$

Общее решение этой системы запишется в виде

$$u(x, t) = -f_1(x + it) - f_2(x - it), \quad v(x, t) = -if_1(x + it) + if_2(x - it),$$

а для определения f_i получим систему

$$\begin{aligned} f_1(t) + f_2((\mu - i)t / (\mu + i)) &= -\varphi_1(t / (\mu + i)), \\ f_1(t) - f_2((\nu - i)t / (\nu + i)) &= i\varphi_2(t / (\nu + i)) \end{aligned}$$

или

$$f_2(t) + f_2(e^{2\pi i \rho} t) = \Phi(t),$$

где

$$\begin{aligned} \Phi(t) &= -\varphi_1(t / (\mu - i)) - i\varphi_2(t(\mu + i) / (\nu + i)(\mu - i)), \\ e^{2\pi i \rho} &= (\nu - i)(\mu + i) / (\nu + i)(\mu - i), \quad 0 \leq \rho \leq 1. \end{aligned}$$

Дифференцируя это соотношение m раз по t и полагая $t = 0$, получим $(1 + e^{2\pi i \rho}) f_2^{(m)}(0) = \Phi^{(m)}(0)$. Можно доказать, что если $\rho = p/q$, $(p, q) = 1$, $p \equiv 1 \pmod{2}$, $q \equiv 0 \pmod{2}$, то это уравнение не имеет решения для $m \equiv 0 \pmod{q/2}$, а значит, не имеет решения и задача Гурса. То же получим, если вместо рациональных ρ взять «достаточно близкие» к ним ⁽⁴⁾ трансцендентные. Если же ρ — алгебраическое число произвольного порядка N , то уравнения $(1 + e^{2\pi i \rho}) f_2^{(m)}(0) = \Phi^{(m)}(0)$ имеют решения для всех m и $f_2(t) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{f_2^{(m)}(0)}{m!} t^m$ является аналитической функцией. Следовательно, задача Гурса имеет решение.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
13 II 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ E. Goursat, Leçons sur l'intégration des équations aux dérivées partielles du second ordre, 2. Note II, 1926. ² Н. М. Гюнтер, Матем. сборн., 32, 26 (1924). ³ С. Л. Соболев, Матем. сборн., 38, №3, 107 (1932). ⁴ А. Я. Хинчин, Цепные дроби, М., 1949. ⁵ J. Мерау, J. Рикюиер, Ann. de l'École Norm., S. III, 7 (1890).

Б. Л. РОЖДЕСТВЕНСКИЙ

О СИСТЕМАХ КВАЗИЛИНЕЙНЫХ УРАВНЕНИЙ

(Представлено академиком М. В. Келдышем 28 II 1957)

Характерным свойством решений квазилинейных уравнений гиперболического типа является образование разрыва в решении даже при гладких начальных данных. В связи с этим для систем квазилинейных уравнений, записанных в форме (2), вводят понятие обобщенного или слабого решения системы $(1, 2)$.

Мы рассматриваем здесь вопрос о возможности представления произвольной системы квазилинейных уравнений (1) в виде законов сохранения (2). Подробно рассматривается случай уравнений гидродинамики, для которого находятся все возможные законы сохранения. При этом оказывается, что число законов сохранения больше числа неизвестных функций. В связи с этим можно указать несколько обобщенных решений задачи Коши для уравнений гидродинамики.

Рассмотрим систему квазилинейных уравнений:

$$\frac{\partial u_i}{\partial t} + \sum_{j=1}^n a_{ij} \frac{\partial u_j}{\partial x} = b_i \quad (i = 1, 2, \dots, n), \quad (1)$$

где коэффициенты a_{ij} , b_i являются аналитическими функциями переменных u_j , t , x . Относительно системы (1) мы предполагаем, что она является гиперболической в рассматриваемой области изменения переменных u_j , t , x .

Предположим, что система (1) может быть приведена к виду

$$\frac{\partial \varphi_i(u_j, t, x)}{\partial t} + \frac{\partial \psi_i(u_j, t, x)}{\partial x} = f_i(u_j, t, x) \quad (i = 1, 2, \dots, n). \quad (2)$$

Тогда функции $u_j(t, x)$, принимающие заданные значения на начальной кривой и удовлетворяющие интегральным соотношениям

$$\oint_C \varphi_i(u_j, t, x) dx - \psi_i(u_j, t, x) dt = \iint_G f_i(u_j, t, x) dt dx \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (3)$$

(где C — любой контур, ограничивающий область G переменных t , x), называют обобщенным решением задачи Коши для системы (1).

Очевидно, что возможен и обратный переход от соотношений (3) к (2), если только $u_j(t, x)$ являются гладкими функциями.

Определение 1. Если уравнение

$$\frac{\partial \varphi(u_j, t, x)}{\partial t} + \frac{\partial \psi(u_j, t, x)}{\partial x} = f(u_j, t, x) \quad (4)$$

является следствием системы (1) для произвольных гладких решений $u_j(t, x)$, то мы назовем его законом сохранения системы (1).

О п р е д е л е н и е 2. Если система (1) имеет не менее n независимых законов сохранения, то мы назовем ее консервативной; в противном случае будем называть систему (1) неконсервативной.

О п р е д е л е н и е 3. Систему (1), которая имеет ровно n независимых законов сохранения, мы будем называть консервативно-замкнутой. Систему (1) мы будем называть вполне неконсервативной в том случае, если она не имеет ни одного закона сохранения.

В данных определениях фигурирует понятие независимости законов сохранения. Под этим мы подразумеваем, что если система (1) имеет K функций $\varphi_1(u_j, t, x)$, $\varphi_2(u_j, t, x)$, ..., $\varphi_K(u_j, t, x)$, входящих в уравнение (4), то эти законы сохранения (4) называются независимыми, если при любых фиксированных значениях переменных t, x из рассматриваемой области система функций $1, \varphi_1(u_j, t, x), \varphi_2(u_j, t, x), \dots, \varphi_K(u_j, t, x)$ является линейно независимой.

Имеют место следующие утверждения:

1. Система (1) при $n \leq 2$ всегда является консервативной.
2. Система (1) при $n \geq 3$ является, как правило, вполне неконсервативной системой.
3. Свойство системы квазилинейных уравнений (1) быть консервативной сохраняется при любом невырожденном преобразовании зависимых k независимых переменных. Таким образом, свойство консервативности есть фундаментальное свойство систем квазилинейных уравнений, инвариантное относительно любого преобразования переменных.

Из этих утверждений первое является очевидным. Для доказательства двух других умножим каждое уравнение системы (1) на $k_i(u_j, t, x)$, просуммируем результаты по i и потребуем, чтобы полученное уравнение имело форму закона сохранения (4). Мы получим систему уравнений

$$k_i = \frac{\partial \varphi}{\partial u_i}; \quad \sum_{j=1}^n k_j a_{ji} = \frac{\partial \varphi}{\partial u_i} \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (5)$$

и уравнение для определения правой части закона сохранения (4)

$$f(u_j, t, x) = \sum_{j=1}^n k_j b_j - \varphi'_t - \varphi'_x.$$

Исключая из системы (5) неизвестные $k_i(u_j, t, x)$, получим

$$\frac{\partial \varphi}{\partial u_i} = \sum_{j=1}^n a_{ji} \frac{\partial \varphi}{\partial u_j} \quad (i = 1, 2, \dots, n). \quad (6)$$

Система (6) является линейной однородной системой уравнений в частных производных первого порядка относительно неизвестных функций $\varphi(u_j, t, x)$, $\psi(u_j, t, x)$, параметрически зависящей от переменных t и x . В связи с тем, что умножение решений системы (6) на произвольные функции переменных t, x не дает новых независимых законов сохранения системы (1), мы будем считать t и x в уравнениях (6) фиксированными.

Докажем утверждение 2. В случае $n \geq 3$ система (6) является переопределенной. Если система (6) имеет нетривиальные решения $\varphi(u_j, t, x)$, $\psi(u_j, t, x)$, то эти решения должны также удовлетворять всем уравнениям продолженной системы, получаемой из системы (6) дифференцированием по переменным u_j (3). Рассматривая производные функций φ, ψ как алгебраические неизвестные и выполняя все независимые дифференцирования уравнений (6), мы обнаружим, что, начиная с некоторого момента, число уравнений станет больше, чем число неизвестных. Если при этом все уравнения, полученные дифференцированием системы (6), являются алгебраически независимыми, а это должно иметь место в случае произвольных коэффициентов $a_{ji}(u_j, t, x)$, то система

(6) будет иметь только тривиальные решения. Может, однако, случиться, что часть уравнений продолженной системы будет являться алгебраическим следствием системы (6) и ее продолжений, так что число неизвестных производных всегда будет больше числа независимых уравнений продолженной системы. В этом случае система (6) может иметь нетривиальные решения, зависящие как от ряда произвольных постоянных, так и от некоторых произвольных функций переменных u_j .

Таким образом, утверждение 2 доказано. Отсюда вытекает, что, начиная с $n = 3$, существуют вполне неконсервативные, консервативно-замкнутые и консервативные системы. Это обстоятельство оправдывает проведенную выше классификацию систем квазилинейных уравнений по признаку консервативности.

Существование неконсервативных систем является существенным свойством систем квазилинейных уравнений, отличающим их от линейных систем, так как всякая линейная система уравнений является, очевидно, консервативной.

Из изложенного вытекает также, что для неконсервативных систем квазилинейных уравнений понятие обобщенного решения как решения, удовлетворяющего ряду интегральных соотношений, теряет смысл.

Что касается утверждения 3, то оно также очевидно, так как свойство системы (6) иметь решения не зависит от преобразования переменных u_j и параметров t, x .

Особое место среди систем квазилинейных уравнений занимают уравнения гидродинамики. Мы ставим своей задачей определить класс законов сохранения для уравнений гидродинамики одномерного течения сжимаемой жидкости.

Записывая их в переменных Эйлера, будем иметь:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho v}{\partial x} &= 0; \quad \rho \frac{\partial v}{\partial t} + \rho v \frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial p}{\partial x} = 0; \\ \rho &= \rho(\rho, \varepsilon); \quad \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + v \frac{\partial \varepsilon}{\partial x} - \frac{p}{\rho^2} \left[\frac{\partial \rho}{\partial t} + v \frac{\partial \rho}{\partial x} \right] = 0, \end{aligned} \quad (7)$$

где ρ — плотность; v — скорость; ε — внутренняя энергия и $p = p(\rho, \varepsilon)$ — давление, заданное как произвольная функция плотности и внутренней энергии газа. Записывая для уравнений (7) соответствующую им систему (6), получим:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \psi}{\partial \rho} &= v \frac{\partial \varphi}{\partial \rho} + \frac{p'_\rho}{\rho} \frac{\partial \varphi}{\partial v}; \quad \frac{\partial \psi}{\partial v} = \rho \frac{\partial \varphi}{\partial \rho} + v \frac{\partial \varphi}{\partial v} + \frac{p}{\rho} \frac{\partial \varphi}{\partial \varepsilon}; \\ \frac{\partial \psi}{\partial \varepsilon} &= \frac{p'_\varepsilon}{\rho} \frac{\partial \varphi}{\partial v} + v \frac{\partial \varphi}{\partial \varepsilon}. \end{aligned} \quad (8)$$

Наша задача заключается в нахождении общего решения системы (8). Исключая из (8) $\psi(\rho, v, \varepsilon)$, получим

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \rho} \left[\rho \frac{\partial \varphi}{\partial \rho} + \frac{p}{\rho} \frac{\partial \varphi}{\partial \varepsilon} - \varphi \right] &= \frac{p'_\rho}{\rho} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial v^2}; \quad \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \left[\rho \frac{\partial \varphi}{\partial \rho} + \frac{p}{\rho} \frac{\partial \varphi}{\partial \varepsilon} - \varphi \right] = \frac{p'_\varepsilon}{\rho} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial v^2}; \\ p'_\varepsilon \frac{\partial}{\partial \rho} \left[\frac{1}{\rho} \frac{\partial \varphi}{\partial v} \right] &= p'_\rho \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \left[\frac{1}{\rho} \frac{\partial \varphi}{\partial v} \right]. \end{aligned} \quad (9)$$

Из (9) получаем:

$$\varphi(\rho, v, \varepsilon) = \rho \Phi(\rho, v) + F(\rho, \varepsilon); \quad (10)$$

$$\rho \frac{\partial \varphi}{\partial \rho} + \frac{p}{\rho} \frac{\partial \varphi}{\partial \varepsilon} - \varphi = C(\rho, v), \quad (11)$$

где Φ, F, C — произвольные функции своих аргументов.

Подставляя (10) в (11), найдем:

$$\Phi(p, v) = \Phi_1(v); \quad C(p, v) = C_1(p); \quad \varphi(p, v, \varepsilon) = \rho \Phi_1(v) + F(p, \varepsilon). \quad (12)$$

Теперь окончательно находим $\varphi(p, v, \varepsilon)$ и $\psi(p, v, \varepsilon)$ из (12), (9) и (8):

$$\varphi(p, v, \varepsilon) = C_1 \rho + C_2 \rho v + C_3 \left(\rho \varepsilon + \rho \frac{v^2}{2} \right) + C_4 \rho f(S); \quad (13)$$

$$\psi(p, v, \varepsilon) = C_1 \rho v + C_2 (\rho v^2 + p) + C_3 \left(\rho v \varepsilon + p v + \rho \frac{v^3}{2} \right) + C_4 \rho v f(S),$$

где $f = \text{const}$ есть интеграл уравнения

$$d\varepsilon - \frac{p}{\rho^2} d\rho = 0.$$

Полученное общее решение системы уравнений (8) выражает, как нетрудно видеть, законы сохранения массы, импульса, энергии и энтропии газа, хорошо известные в гидродинамике. С этой точки зрения все четыре члена в (13) могли быть написаны заранее, однако а priori являлось неясным, выражают ли они все возможные законы сохранения для уравнений гидродинамики. Здесь мы получаем, таким образом, вывод, что система уравнений гидродинамики является консервативно-незамкнутой системой.

Из изложенного очевидно, что могут быть построены различные обобщенные решения уравнений гидродинамики, удовлетворяющие одним и тем же начальным данным.

Разрывные решения систем квазилинейных уравнений гиперболического типа можно рассматривать как предельные решения этих систем с введенной в них «вязкостью» в виде производных второго порядка с малым параметром при них при стремлении последнего к нулю. Так как для консервативно-незамкнутых систем существуют различные обобщенные решения, то, вводя разные «вязкости», мы можем получить и различные предельные решения.

Из того, что система уравнений гидродинамики также является консервативно-незамкнутой системой, следует, что широко применяемый при расчетах гидродинамических задач метод введения «вязкостей» требует некоторой осторожности. Нетрудно привести пример «вязкости», для которой будут выполнены физически неправильные законы сохранения.

Отделение прикладной математики
Математического института им. В. А. Стеклова
Академии наук СССР

Поступило
26 II 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ P. D. L a x, Comm. on Pure and Appl. Math., 7, № 1 (1954). ² О. А. О л е й н и к, ДАН, 109, № 6 (1956). ³ С. П. Ф и н и к о в, Метод внешних форм Картана в дифференциальной геометрии, М.—Л., 1948.

П. П. РЫБИН

О СХОДИМОСТИ РЯДОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ ПРИ РЕШЕНИИ
НЕЛИНЕЙНЫХ ИНТЕГРАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ

(Представлено академиком А. Н. Колмогоровым 5 III 1957)

Ниже рассматривается нелинейное интегральное уравнение

$$\varphi(x) = \int_0^1 K(x, y, \varphi(y), \lambda) dy, \quad (1)$$

причем предполагается, что функция $K(x, y, \varphi, \lambda)$ непрерывна по совокупности переменных и аналитична по двум последним. Мы предполагаем, что имеет место представление

$$K(x, y, \varphi, \lambda) = \sum_{i, j=0}^{\infty} A_{ij}(x, y) \varphi^i \lambda^j, \quad (2)$$

где функции $A_{ij}(x, y)$ непрерывны, причем $|A_{ij}(x, y)| < B_{ij}$, а ряд

$$B(\varphi, \lambda) = \sum_{i, j=0}^{\infty} B_{ij} \varphi^i \lambda^j \quad (3)$$

сходится при $|\varphi| < \rho_1$, $|\lambda| < \rho_2$. Предполагается также, что $A_{00}(x, y) \equiv 0$.

Один из наиболее распространенных методов решения уравнения (1) (1, 2) заключается в том, что это решение $\varphi(x)$ ищется в виде ряда

$$\varphi(x) = \lambda \varphi_1(x) + \lambda^2 \varphi_2(x) + \dots \quad (4)$$

Для определения функций $\varphi_i(x)$ ряд (4) подставляют в уравнение (1), правую часть этого уравнения разлагают в ряд по степеням λ , а затем приравнивают коэффициенты при одинаковых степенях λ в левой и правой частях. Таким путем приходят к бесконечной системе интегральных уравнений, из которых последовательно определяются функции $\varphi_i(x)$. Для того чтобы ряд (4) с формально построенными функциями $\varphi_i(x)$ был действительно решением уравнения (1), нужно доказать равномерную сходимость этого ряда при значениях λ из некоторого промежутка. Доказательство этой равномерной сходимости и представляет основную трудность.

В известных автору работах равномерная сходимость ряда (4) вытекает из существования мажорирующих рядов, т. е. таких сходящихся в некотором круге рядов $z = \lambda z_1 + \lambda^2 z_2 + \dots$ с неотрицательными коэффициентами z_i , что $z_i \geq |\varphi_i(x)|$. Построение мажорантного ряда обычно осуществляется специальным приемом в каждом конкретном случае. Так, например, в книге (2) мажорантный ряд строится четыре раза. В связи с изложенным выше М. А. Красносельский предложил найти общие условия, которые обеспечивали бы равномерную сходимость формально построенного в виде ряда (4) решения уравнения (1). Более того, М. А. Красносельский высказал гипотезу, что для случая интегрального уравнения вида (1) формально построенные ряды всегда сходятся равномерно при значениях λ из некоторого промежутка.

В настоящей статье приводятся некоторые общие предложения о сходимости формальных решений (4) уравнения (1).

1°. Сложность появляется лишь в том случае (², ³), когда единица является собственным значением линейного интегрального оператора

$$A_{10}\varphi(x) = \int_0^1 A_{10}(x, y) \varphi(y) dy. \quad (5)$$

Мы предполагаем, что единица является простым собственным значением оператора (5). В этом случае уравнения для определения функций $\varphi_i(x)$ имеют вид

$$\varphi_i(x) = \int_0^1 A_{10}(x, y) \varphi_i(y) dy + \int_0^1 M_i(x, y, \varphi_1(y), \dots, \varphi_{i-1}(y)) dy, \quad (6)$$

где $M_i(x, y, \varphi_1, \dots, \varphi_{i-1})$ — функция, явный вид которой нетрудно указать.

Если для уравнения (1) можно построить формальное решение в виде ряда (4), то это значит, что каждое из уравнений (6) разрешимо. Поэтому вторые слагаемые в правых частях уравнений (6) при каждом i должны быть ортогональны собственной функции $q(x)$ ядра $A_{10}(y, x)$, соответствующей собственному значению, равному единице. При выполнении условия ортогональности i -е уравнение (6) имеет решение $\varphi_i(x)$ вида

$$\varphi_i(x) = \varphi_i^0(x) + c_i p(x), \quad (7)$$

где $\varphi_i^0(x)$ — известная функция; $p(x)$ — собственная функция ядра $A_{10}(x, y)$, соответствующая собственному значению, равному единице; c_i — произвольная постоянная.

Если теперь рассмотреть $(i+1)$ -е уравнение, то второе слагаемое в его правой части зависит, вообще говоря, от постоянной c_i . В основных случаях значение постоянной определяется из условия ортогональности этого второго слагаемого к функции $q(x)$. Однако могут быть случаи, когда второе слагаемое ортогонально $q(x)$ при всех значениях c_i . Тогда $(i+1)$ -е уравнение разрешимо и его решение зависит от новой произвольной постоянной c_{i+1} . В этом случае для определения значения c_i привлекают условие ортогональности $q(x)$ второго слагаемого $(i+2)$ -го уравнения. Может оказаться, что и это условие ортогональности выполняется тождественно относительно c_i . Тогда привлекают очередное условие ортогональности и т. д.

В известных автору работах и в рассмотренных им примерах процесс определения значения постоянных c_i в некотором смысле устанавливается. В связи с этим мы приходим к следующему определению.

Будем говорить, что процесс определения функций $\varphi_i(x)$ стабилизируется, если можно указать такие натуральные числа m, l , что определение значения произвольной постоянной в формуле (7) при $i \geq m$ производится из условия ортогональности второго слагаемого правой части $(i+l)$ -го уравнения функции $q(x)$, т. е. из условия

$$\int_0^1 \int_0^1 M_{i+l}[x, y, \varphi_1(y), \dots, \varphi_{i+l-1}(y)] q(x) dx dy = 0. \quad (8)$$

Случаи, рассмотренные в (²) (стр. 37—55) и, например, в (⁴), соответствуют стабилизирующему процессу с $l=1$. Для интегрального уравнения, рассмотренного в (²) (стр. 61—63), процесс определения φ_i также стабилизируется, но $l=2$.

Теорема 1. Пусть возможно формальное построение решения $\varphi(x)$ уравнения (1) в виде ряда (4). Пусть процесс определения функций $\varphi_i(x)$ стабилизируется.

Тогда ряд (4) сходится равномерно относительно $x \in [0, 1]$, $|\lambda| \leq \rho$, где ρ — некоторое положительное число. Ряд (4) является настоящим решением уравнения (1).

2°. Утверждение теоремы 1 вытекает из возможности построения универсальной мажоранты, применимой для всех стабилизирующих процессов определения функций $\varphi_i(x)$.

Из условия стабилизируемости процесса вытекает, что уравнение для определения функции φ_{m+l+1} имеет вид

$$\begin{aligned} \varphi_{m+l+1}(x) = & \int_0^1 A_{10}(x, y) \varphi_{m+l-1}(y) dy + \int_0^1 G(x, y) dy + \\ & + c_{m+1} \int_0^1 H_{k+1}^l(x, y, \varphi_1(y), \dots, \varphi_{n_0}(y)) dy, \end{aligned} \quad (9)$$

где c_{m+1} — произвольная постоянная, с точностью до которой определяется функция φ_{m+1} ; $G(x, y)$ — функция, не зависящая от c_{m+1} (эта функция достаточно сложным способом определяется по найденным ранее приближениям).

Функция H_{k+1}^l может быть указана; она обладает тем основным свойством, что

$$\int_0^1 \int_0^1 H_{k+1}^l(x, y, \varphi_1(y), \dots, \varphi_{n_0}(y)) q(x) dx dy = L \neq 0. \quad (10)$$

Рассмотрим уравнение

$$z = RB(z, \lambda) + q_0 d, \quad (11)$$

где $R = 1 + \max |K(x, y)|$; $K(x, y)$ — обобщенная резольвента $A_{10}(x, y)$; $B(z, \lambda)$ — функция (3), в которой полагается $B_{10} = 0$, $q_0 = \max(|p(x)| + |q(x)|)$, $d = \lambda d_1 + \lambda^2 d_2 + \dots$

Нетрудно видеть, что уравнение (11) имеет решение вида $z = \lambda z_1 + \lambda^2 z_2 + \dots$

Числа z_i можно последовательно определить из уравнений, получаемых сравнением коэффициентов при одинаковых степенях λ . При этом найдется такое $n_0 \geq m$, что при $n \geq n_0$ z_{n+l+1} имеет вид

$$z_{n+l+1} = R \left(\sum_{j=1}^i H^j(z_1, \dots, z_{n_0}) d_{n+l+1-j} + M^{n+l+1}(z_1, \dots, z_{n-1}) \right). \quad (12)$$

Пусть $k_i \geq |\varphi_i(x)|$ ($i = 1, 2, \dots, n_0 + l$). Положим $\tilde{H}^j = H^j(k_1, \dots, k_{n_0})$. Через $P(\lambda)$ обозначим такой многочлен порядка $n_0 + l$, который совпадает с первыми членами разложения по степеням λ выражения $k - RB(k, \lambda)$, где $k = \lambda k_1 + \lambda^2 k_2 + \dots + \lambda^{n_0+l} k_{n_0+l}$. Через $Q(\lambda)$ обозначим полином также порядка $n_0 + l$, совпадающий с первыми членами разложения в ряд по степеням функции $B(k, \lambda)$.

Теорема 2. Пусть возможно формальное построение решения $\varphi(x)$ уравнения (1) в виде ряда (4). Пусть процесс определения функций $\varphi_i(x)$ стабилизируется.

Тогда функции $\varphi_i(x)$ удовлетворяют неравенствам

$$|\varphi_i(x)| \leq z_i \quad (i = 1, 2, \dots), \quad (13)$$

где $z = \lambda z_1 + \lambda^2 z_2 + \dots$ есть решение уравнения

$$\left(|z| \lambda^l + q_0 \sum_{j=1}^i \tilde{H} \lambda^j \right) [z - RB(z, \lambda) - P(\lambda)] = q_0^2 [B(z, \lambda) - Q(\lambda)]. \quad (14)$$

3°. Заметим, что утверждение теорем 1 и 2 относится и к тем случаям, когда решение уравнения (1) ищется в виде рядов по дробным степеням $\lambda^{1/n}$ параметра λ . Для того чтобы в этом убедиться, достаточно ввести в рассмотрение новый параметр $\mu = \lambda^{1/n}$.

Иркутский горно-металлургический институт

Поступило
4 III 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. И. Н е к р а с о в, Точная теория волн установившегося типа на поверхности тяжелой жидкости, 1951. ² Н. Н. Н а з а р о в, Тр. Среднеазиатск. унив., в. 33, Ташкент (1941). ³ М. А. К р а с н о с е л ь с к и й, Топологические методы в теории нелинейных интегральных уравнений, 1956. ⁴ К. Т. А х м е д о в, Тр. Инст. физики и математики АН АзербССР, 7, сер. матем. (1955).

Л. А. САХНОВИЧ

О ПРИВЕДЕНИИ НЕСАМОСOPЯЖЕННЫХ ОПЕРАТОРОВ К ДИАГОНАЛЬНОМУ ВИДУ

(Представлено академиком М. В. Келдышем 28 II 1957)

Вопросы разложения по собственным и присоединенным функциям различных классов несамосопряженных операторов с дискретным спектром были изучены Биркгофом, Тамаркиным, М. В. Келдышем и др. ⁽¹⁻⁴⁾. В работе М. А. Наймарка ⁽⁵⁾ впервые дано спектральное разложение несамосопряженного дифференциального оператора второго порядка с непрерывным спектром.

В настоящей работе рассматриваются несамосопряженные операторы A класса $i\Omega$ ⁽⁶⁾ с непрерывным спектром. Напомним, что ограниченный оператор A , определенный в гильбертовом пространстве H , принадлежит классу, $i\Omega$, если его «мнимая часть» $\frac{A-A^*}{2i}$ является вполне непрерывным оператором со сходящейся суммой модулей собственных чисел. Мы находим достаточные условия, при которых оператор A может быть приведен к диагональному виду. Полученные результаты используются для исследования поведения $\|\psi(t)\|$ при $t \rightarrow \infty$, где $\psi(t)$ — решение уравнения Шредингера

$$ih \frac{\partial \psi(t)}{\partial t} = A\psi(t), \quad \psi(0) = \psi_0 \quad (\psi_0 \in H).$$

1. Как известно ⁽⁶⁾, всякий оператор A ($A \in i\Omega$) с непрерывным спектром унитарно эквивалентен (с точностью до дополнительной компоненты) * оператору $A_1 f = g$:

$$g(x) = \alpha(x) f(x) + i \int_x^l f(t) \beta(t) J dt \beta(x) \quad (1)$$

$$(0 \leq x \leq l, f(x) \in L_r^2[0, l]) **,$$

где матрица $\beta(x)$ ($0 \leq x \leq l$) неотрицательна и $\text{Sp } \beta(x) \equiv 1$, а матрица J диагональна, причем ее диагональные элементы равны либо $+1$, либо -1 .

Таким образом, вопрос о возможности приведения оператора A ($A \in i\Omega$) к диагональному виду будет решен, если к такому виду будет приведен оператор A_1 (1).

* Дополнительной компонентой оператора A называется максимальное инвариантное подпространство, на котором выполняется равенство $A = A^*$.

** Пусть E — ограниченное измеримое множество. Под пространством $L_r^2[E]$ ($r \leq \infty$) мы будем понимать пространство вектор-функций $f(x) = [f_1(x), f_2(x), \dots, f_r(x)]$, $x \in E$, со скалярным произведением, определенным следующим образом:

$$(f, g) = \sum_{i=1}^r \int_E f_i(x) \overline{g_i(x)} dx.$$

Пусть $H_1 = L^2_r[E]$. Под оператором умножения на независимую переменную Q_{H_1} в пространстве H_1 будем понимать оператор, определенный равенством

$$Q_{H_1} \varphi(\sigma) = \sigma \varphi(\sigma), \quad (2)$$

$$\varphi(\sigma) \in H_1.$$

Очевидно, оператор Q_{H_1} можно рассматривать как континуальный аналог диагональной матрицы.

Мы будем говорить, что оператор A приводится к диагональному виду, если существует ограниченный оператор B , отображающий взаимно-однозначно H_1 на H и удовлетворяющий условию

$$B^{-1}AB = Q_{H_1}. \quad (3)$$

Заметим, что не всякий оператор класса $i\Omega$ с непрерывным спектром приводится к диагональному виду. В самом деле, оператор (1) при $\alpha(x) \equiv 0$ нельзя привести к диагональному виду.

Допустим, что функция $t = \alpha(x)$ ($0 \leq x \leq l$) не имеет интервалов постоянства. Кроме того, предположим, что функция $\tau(t) = x$ ($\alpha(0) \leq t \leq \alpha(l)$), обратная к функции $t = \alpha(x)$, имеет равномерно ограниченную производную $\sigma'(t) = p^2(t)$ ($\alpha(0) \leq t \leq \alpha(l)$). При этих предположениях «треугольная модель» оператора A может быть преобразована к виду

$$A_2 f = x f(x) + i \int_a^x f(t) \beta_1(t) J dt \beta_1(x) \quad (a \leq x \leq b), \quad (4)$$

где $\beta_1(t) = p(t) \beta(\tau(t))$, $a \leq t \leq b$, $a = \alpha(0)$, $b = \alpha(l)$.

В самом деле, нетрудно видеть ⁽⁶⁾, что характеристические матрицы-функции операторов A_2 и A_1 совпадают и, следовательно, эти операторы унитарно-эквивалентны (с точностью до дополнительной компоненты).

2. Рассмотрим прежде всего случай, когда ранг неэрмитовости оператора A_2 равен 1.

Теорема 1. Если $p^2(x)$ ($a \leq x \leq b$) является функцией ограниченной вариации и удовлетворяет условию Липшица ($0 < \alpha \leq 1$), то оператор

$$A_2 f = x f(x) + i p(x) \int_a^x f(t) p(t) j dt \quad (a \leq x \leq b, j = \pm 1) \quad (5)$$

может быть приведен к диагональному виду.

Дополнительная компонента оператора (5) состоит из тех и только тех векторов $f(x) \in L^2[a, b]$, для которых имеет место равенство

$$f(x) p(x) \equiv 0. \quad (6)$$

Отметим, что можно найти аналитическое выражение операторов B и B^{-1} . Пусть $p^2(x) \geq q > 0$ ($a \leq x \leq b$); тогда оператор B , приводящий оператор A_2 к диагональному виду, задается формулой

$$B\varphi = -\frac{j}{2\pi} \frac{d}{dx} \int_a^x \varphi(\sigma) \{ \exp[\pi p^2(\sigma)] - \exp[-\pi p^2(\sigma)] \}^{1/2} \times$$

$$\times \exp \left[-i \int_a^x \frac{p^2(s)j}{s-\sigma} ds \right] d\sigma p(x)^{-1} \quad (a \leq x \leq b), \quad (7)$$

где $\varphi(\sigma) \in L^2[a, b]$ (интеграл со штрихом понимается в смысле главного значения Коши).

Оператор B^{-1} определяется равенством

$$B^{-1}f = \left\{ \int_a^{\sigma} \left[\frac{f(x)}{p(x)} \right]' \exp \left[i \int_a^x \frac{p^2(v)}{v - \sigma} dv \right] dx + \frac{f(a)}{p(a)} \right\} \{ \exp [\pi p^2(\sigma)] - \exp [-\pi p^2(\sigma)] \}^{1/2} \\ (a \leq \sigma \leq b, \left[\frac{f(x)}{p(x)} \right]' \in L^2[a, b]). \quad (8)$$

Очевидно, функции $f(x)$ ($f(x)$, $[f(x)/p(x)]' \in L^2[a, b]$) образуют в $L^2[a, b]$ плотное множество. Следовательно, формулой (8) ограниченный оператор B^{-1} полностью определен.

Формулы (7) и (8) сохраняются без существенных изменений и для случая, когда $p^2(x)$ обращается в какой-то совокупности точек в нуль. В этом случае они дают приведение к диагональному виду простой части* оператора A_2 . Пусть оператор A_2 имеет произвольный ранг неэрмитовости $J = \pm I$; тогда справедлива следующая теорема.

Теорема 2. Представим матрицу $\beta_1(x)$ в виде $\beta_1(x) \equiv p(x) \beta(x)$ ($p(x) \equiv \text{Sp } \beta_1(x)$, $a \leq x \leq b$). Пусть при любом x лишь N собственных чисел $\lambda_1(x), \lambda_2(x), \dots, \lambda_N(x)$ матрицы $\beta(x)$ отличны от нуля и выполняется при некотором $\delta > 0$ неравенство

$$\lambda_i(x) \geq \delta \quad (a \leq x \leq b; i = 1, 2, \dots, N).$$

Если, кроме того, при некотором K для любых $x_1, x_2 \in [a, b]$ выполняется неравенство

$$\|\beta_1^2(x_2) - \beta_1^2(x_1)\| < K|x_2 - x_1|,$$

то соответствующий оператор

$$A_2 f = x f(x) + i \int_a^x f(t) \beta_1(t) J dt \beta_1(x) \quad (a \leq x \leq b, J \equiv \pm I) \quad (9)$$

может быть приведен к диагональному виду. Дополнительная компонента оператора A_2 (9) состоит из тех и только тех векторов $f(x) \in L^2_r[a, b]$, для которых имеет место равенство $f(x) \beta_1(x) \equiv 0$.

3. Пусть оператор A задан в некотором пространстве H . Подпространство G называется порождающим, если линейная замкнутая оболочка многообразий $A^n G$ ($n = 0, 1, 2, \dots$) совпадает с H . Кратностью (или общей кратностью) спектра оператора A называется минимальная размерность порождающих подпространств этого оператора.

Теорема 3. Если $\beta_1(x)$ удовлетворяет условиям теоремы 2, то кратность спектра простой части соответствующего оператора A_2 (9) равна максимальному рангу N матрицы $\beta_1(x)$ ($a \leq x \leq b$).

4. Используя предыдущие результаты, можно доказать следующую теорему единственности для систем дифференциальных уравнений.

Теорема 4. Рассмотрим две системы

$$\frac{dW(x, \lambda)}{dx} = iW(x, \lambda) \frac{\beta_1^2(x)}{x - \lambda} \quad (a \leq x \leq b);$$

$$\frac{dW(x, \lambda)}{dx} = iW(x, \lambda) \frac{\beta_2^2(x)}{x - \lambda} \quad (a \leq x \leq b),$$

где $\beta_1(x)$ и $\beta_2(x)$ удовлетворяют условиям теоремы 2.

Если вронскианы этих систем совпадают [$W_1(b, \lambda) = W_2(b, \lambda) = W(\lambda)$], то выполняются соотношения

$$V\beta_1(x)V^{-1} = \beta_2(x) \quad (a \leq x \leq b); \quad VW(\lambda)V^{-1} \equiv W(\lambda),$$

где V — некоторая постоянная унитарная матрица.

Результаты пп. 2—4 распространяются и на операторы вида (4) с

* Простой частью A_2 называется оператор, индуцируемый при помощи A_2 на пространстве, ортогональном к дополнительной компоненте.

произвольной матрицей J , если дополнительно потребовать, чтобы матрица $\beta^2(x)J$ ($a \leq x \leq b$) не имела кратных собственных значений.

5. Рассмотрим уравнение Шредингера

$$ih \frac{\partial \psi(t)}{\partial t} = A\psi, \quad \psi(0) = \psi_0 \quad (\psi_0 \in H), \quad (10)$$

где A — оператор класса $i\Omega$ с непрерывным спектром.

Из соотношения

$$\frac{d \|\psi\|^2}{dt} = \frac{1}{h} \left(\frac{A - A^*}{i} \psi, \psi \right) \quad (11)$$

вытекает, что при условии $\frac{A - A^*}{i} < 0$ норма решения $\|\psi(t)\|$ является убывающей функцией от t .

Пусть ψ_j — полная ортонормированная система элементов пространства H ; тогда вероятность P (отнесенная к единице времени) распада системы выражается формулой

$$P = - \sum_{j=1}^{\infty} \frac{d \|\psi_j(t)\|^2}{dt} \Big|_{t=0} = \frac{1}{h} \left| \text{Sp} \frac{A - A^*}{i} \right|. \quad (12)$$

Для рассматриваемого нами класса операторов $P < \infty$. Поскольку $\|\psi(t)\|^2$ пропорциональна числу частиц в системе, то возникает вопрос, при каких условиях $\|\psi(t)\|^2$ стремится к числу, отличному от нуля при $t \rightarrow \infty$. Так как $\|\psi(t)\|^2$ не изменяется при унитарных преобразованиях пространства H , то при решении этого вопроса можно считать, что оператор A приведен к «треугольному виду» (4).

Теорема 5. Если оператор A удовлетворяет условиям теоремы 2, то, каков бы ни был начальный элемент ψ_0 , справедливо соотношение

$$m \|\psi_0\| \leq \|\psi(t)\| \leq M \|\psi_0\|, \quad 0 \leq t < \infty, \quad (13)$$

где M и m ($M > m > 0$) — постоянные числа, не зависящие от ψ_0 .

В самом деле, решение $\psi(t)$ имеет вид

$$\psi(t) = B \left[e^{-i \frac{\sigma}{n} t} \varphi_0(\sigma) \right], \quad (14)$$

где B — оператор, приводящий A к диагональному виду; $\varphi_0(\sigma) = B^{-1} \psi_0$. Из ограниченности операторов B и B^{-1} непосредственно следует неравенство (13).

6. Рассмотрим уравнение

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} + A\psi = 0, \quad \psi(0) = \psi_0, \quad \frac{\partial \psi}{\partial t} \Big|_{t=0} = \psi_1 \quad (\psi_0, \psi_1 \in H), \quad (15)$$

где A — оператор класса $i\Omega$ с непрерывным спектром. Кроме того, будем предполагать, что спектр оператора A заключен в некотором отрезке $[c, d]$ ($0 < c < d$).

Теорема 6. Если оператор A удовлетворяет условиям теоремы 2, то, каковы бы ни были начальные элементы ψ_0, ψ_1 , справедливо соотношение

$$m (\|\psi_0\| + \|\psi_1\|) \leq \|\psi(t)\| + \left\| \frac{\partial \psi}{\partial t} \right\| \leq M (\|\psi_0\| + \|\psi_1\|) \quad (0 \leq t < \infty), \quad (16)$$

где M и m ($M > m > 0$) — постоянные числа, не зависящие от ψ_0 и ψ_1 .

Одесский педагогический институт
им. К. Д. Ушинского

Поступило
10 I 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ G. D. Birkhoff, Trans. Am. Math. Soc., 9, 373 (1908). ² Я. Д. Тамаркин, Math. Zs., 27, 1 (1927). ³ М. В. Келдыш, ДАН, 87, 11 (1951). ⁴ Б. Р. Мукмин-ов, ДАН, 99, №4, 499 (1954). ⁵ М. А. Наймарк, Тр. Моск. матем. 1 общ., 3, 181 (1954). ⁶ М. С. Лившиц, Матем. сборн., 34(76), 1, 145 (1954).

К. М. ФИШМАН

К ВОПРОСУ О ПРЕДСТАВЛЕНИИ НЕКОТОРЫХ КЛАССОВ АНАЛИТИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ

(Представлено академиком В. И. Смирновым 27 II 1957)

1. Пусть имеются два сепарабельных гильбертовых пространства с воспроизводящими ядрами ⁽¹⁾, состоящие соответственно из функций $\{f(z)\}$ ($z \in G$) и $\{\varphi(\zeta)\}$ ($\zeta \in \mathcal{S}$), где G и \mathcal{S} — некоторые множества. Обозначим через (\cdot, \cdot) и $[\cdot, \cdot]$ соответственно, скалярные произведения в H и \mathcal{H} . Если $\{p_n(z)\}_1^\infty$ и $\{q_n(\zeta)\}_1^\infty$ — ортонормированные базисы соответственно в H и \mathcal{H} , то, как известно, $\sum_1^\infty |p_n(z)|^2 < \infty$ ($z \in G$) и $\sum_1^\infty |q_n(\zeta)|^2 < \infty$ ($\zeta \in \mathcal{S}$) и воспроизводящие ядра $g(z_1, z_2)$ и $h(\zeta_1, \zeta_2)$ этих пространств выражаются через них в виде $g(z_1, z_2) = \sum_1^\infty p_n(z_1) \overline{p_n(z_2)}$ и $h(\zeta_1, \zeta_2) = \sum_1^\infty q_n(\zeta_1) \overline{q_n(\zeta_2)}$ ($z_1, z_2 \in G$; $\zeta_1, \zeta_2 \in \mathcal{S}$).

Построим теперь ядро

$$k(z, \zeta) = \sum_1^\infty p_n(z) \overline{q_n(\zeta)} \quad (z \in G, \zeta \in \mathcal{S}). \quad (1)$$

Очевидно, $k(z, \zeta) \in H$ ($\zeta \in \mathcal{S}$) и $\overline{k(z, \zeta)} \in \mathcal{H}$ ($z \in G$).

Теорема 1. Соотношениями

$$f(z) = [\varphi(\zeta), \overline{k(z, \zeta)}], \quad \varphi(\zeta) = (f(z), k(z, \zeta)) \quad (2)$$

ядро $k(z, \zeta)$ определяет изометрический оператор V , отображающий \mathcal{H} на H ; при этом $f(z)$ и $\varphi(\zeta)$ соответствуют друг другу в этой изометрии. Обратно, каждому изометрическому оператору V , отображающему \mathcal{H} на H , соответствует ядро вида (1), через которое действие оператора V и его обратного V^{-1} записывается по формулам (2).

Доказательство этой теоремы получается непосредственно раскрытием скалярных произведений (2). Формулами (2) каждой функции $\varphi(\zeta) = \sum_1^\infty \alpha_n q_n(\zeta) \in \mathcal{H}$ ставится в соответствии функция $f(z) = \sum_1^\infty \alpha_n p_n(z) \in H$, и наоборот. Ядро для наперед заданного оператора V может быть получено, если выбрать $p_n(z) = V q_n(\zeta)$, где $\{q_n(\zeta)\}$ — любой ортонормированный базис в \mathcal{H} .

Отметим, еще, что ядро $k(z, \zeta)$ связано с воспроизводящими ядрами H и \mathcal{H} соотношениями $g(z_1, z_2) = [\overline{k(z_2, \zeta)}, k(z_1, \zeta)]$ ($z_1, z_2 \in G$) и $h(\zeta_1, \zeta_2) = (k(z, \zeta_2), k(z, \zeta_1))$ ($\zeta_1, \zeta_2 \in \mathcal{S}$). В частности, при $H = \mathcal{H}$ и $(\cdot, \cdot) = [\cdot, \cdot]$ формулы (2) дают общий вид унитарного оператора в H ^(1, 2).

2. Предположим теперь, что пространство \mathcal{H} вложено в более широкое гильбертово пространство $\tilde{\mathcal{H}}$, которое может и не обладать воспроизводящим ядром. Скалярное произведение в $\tilde{\mathcal{H}}$ обозначим тоже через $[\cdot, \cdot]$. Тогда любой элемент $\tilde{\varphi} \in \tilde{\mathcal{H}}$ разложим $\tilde{\varphi} = \varphi(\zeta) + \psi$, где $\varphi(\zeta) \in \mathcal{H}$ и $\psi \perp \mathcal{H}$ и $[\tilde{\varphi}, \overline{k(z, \zeta)}] = [\varphi(\zeta) + \psi, \overline{k(z, \zeta)}] = [\varphi(\zeta), \overline{k(z, \zeta)}] = f(z)$. Таким образом, мы получили следующее обобщение теоремы вложения Ароншайна (1):

Теорема 2. Если пространство \mathcal{H} вложено в более широкое гильбертово пространство $\tilde{\mathcal{H}}$, то любой элемент $f(z) \in H$ представим в виде

$$f(z) = [\tilde{\varphi}, \overline{k(z, \zeta)}] \quad (\tilde{\varphi} \in \tilde{\mathcal{H}}). \quad (3)$$

Среди всех элементов $\tilde{\varphi}$, представляющих одну и ту же функцию $f(z) \in H$, наименьшую норму в $\tilde{\mathcal{H}}$ имеет функция $\varphi = \varphi(\zeta) = (f(z), k(z, \zeta))$.

Эта теорема может быть использована для получения различных интегральных представлений классов аналитических функций, образующих гильбертовы пространства с воспроизводящим ядром. Для примера, пусть $H \equiv M(2\sigma, \alpha)$ Джрбашяна (3), $\mathcal{H} \equiv H_2$ Рисса (4) и $\tilde{\mathcal{H}}$ — совокупность всех $\tilde{\varphi}(e^{i\theta})$, для которых $\int_0^{2\pi} |\tilde{\varphi}(e^{i\theta})|^2 d\theta < \infty$. В этом случае $p_n(z) = V\sqrt{2\sigma\alpha} (2\sigma)^{n/\alpha} \left[\Gamma\left(1 + \frac{2n}{\alpha}\right) \right]^{-1/2} z^n$ ($n = 0, 1, \dots$), $q_n(\zeta) = \zeta^n$ ($n = 0, 1, \dots$). Учитывая определение скалярных произведений в этих пространствах, имеем на основании теоремы 2: каждая целая функция $f(z)$ класса роста меньше $[\alpha, \sigma]$ представима в виде

$$f(z) = V\sqrt{2\sigma\alpha} (2\pi)^{-1} \int_0^{2\pi} \tilde{\varphi}(e^{i\theta}) \left\{ \sum_0^{\infty} (2\sigma)^{n/\alpha} \left[\Gamma\left(1 + \frac{2n}{\alpha}\right) \right]^{-1/2} (ze^{-i\theta})^n \right\} d\theta,$$

где $\tilde{\varphi}(e^{i\theta})$ — некоторая функция, удовлетворяющая условию $\|\tilde{\varphi}\|^2 = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} |\tilde{\varphi}(e^{i\theta})|^2 d\theta < \infty$.

Среди всех функций $\tilde{\varphi}$, представляющих одну и ту же функцию $f(z)$, $\min \|\tilde{\varphi}\|$ достигает функция

$$\begin{aligned} \tilde{\varphi}(e^{i\theta}) &= \lim_{r \rightarrow 1-0} V\sqrt{2\sigma\alpha} (2\pi)^{-1} \int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} f(\rho e^{i\varphi}) e^{-2\sigma\rho^\alpha} \rho^{\alpha-1} \times \\ &\times \left\{ \sum_{n=0}^{\infty} (2\sigma)^{n/\alpha} \left[\Gamma\left(1 + \frac{2n}{\alpha}\right) \right]^{-1/2} (\rho r)^n e^{in(\theta-\varphi)} \right\} d\rho d\varphi. \end{aligned}$$

3. Для представления различных классов аналитических функций при помощи вещественных функций, подчиненных тем или иным условиям квадратичного суммирования, вводим следующие пространства гармонических в круге C_R ($|z| < R$) функций. Пусть $E(z) = \sum_0^{\infty} \alpha_n^{-1} z^n$ ($0 < \alpha_n < \infty$) аналитическая в круге C_R ($0 < R \leq \infty$). Рассмотрим класс U_E^2 всех гармонических в круге C_R функций $\{u(z)\}$, для которых соответствующие

аналитические функции $f_u(z)$ ($\operatorname{Re} f_u(z) = u(z)$) принадлежат Z_E^2 (6). Вводим в U_E^2 норму

$$\|u(z)\|_{U_E^2} = \inf_{f_u} \|f_u(z)\|_{Z_E^2}. \quad (4)$$

Если $u(z) = a_0 + \sum_1^\infty r^n (a_n \cos n\theta + b_n \sin n\theta)$, то, очевидно, $\|u(z)\|^2 = a_0^2 \alpha_0 + \sum_1^\infty (a_n^2 + b_n^2) \alpha_n$. Если $\tilde{u}(z) = \tilde{a}_0 + \sum_1^\infty r^n (\tilde{a}_n \cos n\theta + \tilde{b}_n \sin n\theta)$ тоже $\subset U_E^2$, то скалярное произведение, согласованное в (4), имеет вид

$$(u(z), \tilde{u}(z)) = a_0 \tilde{a}_0 \alpha_0 + \sum_1^\infty (a_n \tilde{a}_n + b_n \tilde{b}_n) \alpha_n. \quad (5)$$

Этим мы превратим U_E^2 в полное сепарабельное гильбертово пространство с ортонормированным базисом $\frac{1}{\sqrt{\alpha_0}}, \left\{ \frac{r^n \cos n\theta}{\sqrt{\alpha_n}}, \frac{r^n \sin n\theta}{\sqrt{\alpha_n}} \right\}_1^\infty$. Учитывая (5), получаем теорему 3.

Теорема 3. *Пространство U_E^2 обладает воспроизводящим ядром $F(z, \bar{\zeta})$, где $F(z) = \operatorname{Re} E(z)$, т. е. для любой функции $u(z) \subset U_E^2$ имеет место*

$$u(\zeta) = (u(z), F(z, \bar{\zeta})) \quad (|\zeta| < R). \quad (6)$$

Отметим еще, что слабая сходимость в U_E^2 влечет за собой равномерную сходимость в любом круге C_r ($r < R$), а из сильной сходимости следует равномерная сходимость с весом $|E(\zeta)|^{-1/2}$ в C_R . На эти пространства можно перенести все свойства пространства Z_E^2 , и на основе (6) можно получить различные представления этих классов функций, вложив U_E^2 в более широкое пространство \tilde{U} или пользуясь отображениями различных пространств типа U_E^2 . Формула (6) может быть рассмотрена как обобщение формулы Пуассона, которая может быть из нее получена, если выбрать $E(z) = \frac{R^2 + z}{2(R^2 - z)}$.

4. Для представления аналитических функций через вещественные функции нам необходимо найти аналог формулы Шварца (7) для наших пространств Z_E^2 и U_E^2 . Пусть $f(z) = \sum_0^\infty (a_n + ib_n) z^n = u(z) + iv(z) \subset Z_E^2$ ($z = re^{i\theta}$). Тогда $u(z) = a_0 + \sum_1^\infty r^n (a_n \cos n\theta - b_n \sin n\theta)$ и $v(z) = b_0 + \sum_1^\infty r^n (b_n \cos n\theta + a_n \sin n\theta)$. Пусть R — подпространство U_E^2 , порожденное ортами $\left\{ \frac{r^n \cos n\theta}{\sqrt{\alpha_n}}, \frac{r^n \sin n\theta}{\sqrt{\alpha_n}} \right\}_1^\infty$. Определим изометрический оператор V в R следующим образом:

$$V(r^n \cos n\theta) = r^n \sin n\theta, \quad V(r^n \sin n\theta) = -r^n \cos n\theta \quad (n = 1, 2, \dots). \quad (7)$$

Тогда, очевидно, $V(u(z) - a_0) = v(z) - b_0$. Согласно (1), (2) оператору V соответствует ядро $V(z, \zeta) = \sum_1^\infty \alpha_n^{-1} (pr)^n \sin n(\varphi - \theta) = -\operatorname{Im} E(z, \bar{\zeta})$

($z = re^{i\theta}$, $\zeta = \rho e^{i\varphi}$). Учитывая, что $(a_0, V(z, \zeta)) = 0$, имеем

$$v(\zeta) - b_0 = (u(z), V(z, \zeta)). \quad (8)$$

Умножая (8) на i и прибавляя к (6), получим

$$u(\zeta) + iv(\zeta) - ib_0 = (u(z), \operatorname{Re} E(z\bar{\zeta}) - i \operatorname{Im} E(z\bar{\zeta})) = (u(z), E(\bar{z}\zeta)).$$

Теорема 4. Каждая функция $f(z) \in Z_E^2$ восстанавливается по ее вещественной части по формуле

$$f(z) = i \operatorname{Im} f(0) + (u(\cdot), E(\bar{\zeta}z))_{U_E^2}, \quad (9)$$

где скалярное произведение (9) надо понимать в смысле $(u, \tilde{u} + i\tilde{v}) = (u, \tilde{u}) + i(v, \tilde{v})$ ($u, \tilde{u}, \tilde{v} \in U_E^2$).

Отметим, что в операторной форме формула (9) может быть написана так:

$$f(z) - i \operatorname{Im} f(0) = [I + iV(I - P)]u(z) \quad (u(z) = \operatorname{Re} f(z)), \quad (10)$$

где I — единичный оператор; V — изометрический оператор, определенный в (7), и P — проектирующий оператор $Pu(z) = u(0)$.

Пусть для простоты $R = 1$, тогда при $E(z) = \frac{1+z}{2(1-z)}$ $Z_E^2 \equiv H_2$ Рисса, $U_E^2 \equiv U_2$ Уолша (⁶), $E(\bar{z}\zeta)$ совпадает с ядром из формулы Шварца, но скалярное произведение выражается через интеграл по единичной окружности. Для получения отсюда обычной формулы Шварца достаточно отметить, что если $f(z)$ — аналитическая в C_1 , то $f(kz) \in H_2$ Рисса при $k < 1$. Интеграл из формулы (9) будет теперь взят вдоль окружности радиуса $r < 1$. Формула (9) дает и параметрическое представление класса Z_E^2 через U_E^2 . Если вложить U_E^2 в более широкое вещественное гильбертово пространство \tilde{U} , то получим:

Теорема 5. Каждая функция $f(z) \in Z_E^2$ представима в виде

$$f(z) = i \operatorname{Im} f(0) + (\tilde{u}, E(\bar{\zeta}z))_{\tilde{U}} \quad (\tilde{u} \in \tilde{U}). \quad (11)$$

Среди всех функций \tilde{u} , представляющих $f(z)$ по формуле (11), наименьшую норму в \tilde{U} имеет функция $\tilde{u} = u(z) = \operatorname{Re} f(z)$.

В заключение отметим еще, что при добавочных изометричных отображениях различных пространств U_E^2 мы могли бы в конкретных случаях получить интегральные представления пространств Z_E^2 через вещественные функции, подчиненные тем или иным условиям квадратичного суммирования.

Черновицкий государственный
университет

Поступило
25 II 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ N. Aronszajn, Trans. Am. Math. Soc., 68, № 3 (1950) ² H. Meschkowski, Arch. Math., 6, №2 (1955). ³ М. М. Джрбашян, Сообщ. Инст. матем. и мех. АН АрмССР, в. 2 (1948). ⁴ И. И. Привалов, Граничные свойства аналитических функций, М., 1950. ⁵ К. М. Фишман, ДАН, 107, №1 (1956). ⁶ J. L. Walsh, Am. J. Math., 76, № 1 (1954). ⁷ А. И. Маркушевич, Теория аналитических функций, М., 1950.

М. Ш. ФЛЕКСЕР

АСИМПТОТИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СПЕКТРАЛЬНОЙ МАТРИЦЫ ОПЕРАТОРА ТЕОРИИ УПРУГОСТИ

(Представлено академиком М. В. Келдышем 28 II 1957)

В работах Б. М. Левитана ⁽¹⁾ и В. А. Марченко ⁽²⁾ указаны новые методы исследования спектральных свойств дифференциальных операторов. В настоящей заметке эти методы применяются к рассмотрению вопроса об асимптотическом поведении элементов спектральной матрицы оператора теории упругости, заданного в конечной области.

Найденные формулы уточняют один результат А. Плейля ⁽³⁾, который был вновь получен иным путем Т. В. Бурчуладзе ⁽⁴⁾.

1. Обозначим через Ω конечную область трехмерного евклидова пространства E_3 . Пусть $f(p) = \{f^1(p), f^2(p), f^3(p)\}$ (p — точка Ω) обозначает вектор, компоненты которого имеют непрерывные производные до второго порядка включительно.

Рассмотрим задачу Коши:

Найти решение уравнения

$$-\Delta^* v + \frac{\partial^2 v}{\partial t^2} = 0, \quad v = \{v^1, v^2, v^3\} \quad (1)$$

при начальных условиях

$$v(p, 0) = 0, \quad \frac{\partial v(p, 0)}{\partial t} = f(p), \quad (2)$$

где $\Delta^* = b^2 \Delta + (a^2 - b^2) \operatorname{grad} \operatorname{div}$ ($a > b > 0$ — постоянные, Δ — оператор Лапласа).

Если точка p находится внутри Ω и t настолько мало, что шар с центром в точке p и радиуса at целиком лежит внутри Ω , то решение задачи Коши можно представить в виде ⁽⁵⁾

$$4\pi v(p, t) = \frac{1}{b^2} \frac{\partial}{\partial t} \int_{r < bt} \frac{f(q)}{r} dq + \operatorname{grad} \operatorname{div} \int_0^t dv \int_{bv < r < av} \frac{f(q)}{r} dq, \quad (3)$$

где $r = |p - q|$ — расстояние между точками p, q ; dq — элемент объема.

2. Рассмотрим какой-либо самосопряженный оператор \mathcal{L} , порожденный дифференциальной операцией $-\Delta^*$ в области Ω , и задачу на собственные значения

$$\mathcal{L}u - \mu^2 u = 0, \quad u = \{u^1, u^2, u^3\} \quad (4)$$

для этого оператора.

Пусть μ_n^2 ($n = 1, 2, \dots$) — собственные значения задачи (4), $u_n(p) = \{u_n^1(p), u_n^2(p), u_n^3(p)\}$ — соответствующие собственные векторы.

Назовем спектральной матрицей оператора \mathcal{L} матрицу

$\Theta(p, q; \mu)$, элементы которой $\vartheta_{ik}(p, q; \mu)$ ($i, k = 1, 2, 3$) определяются по формулам

$$\vartheta_{ik}(p, q; \mu) = \sum_{\mu_n < \mu} u_n^i(p) u_n^k(q), \quad p, q \in \Omega.$$

Теорема. Пусть h — произвольное положительное число и Ω_h — множество точек области Ω , отстоящих от ее границы не меньше, чем на h . Пусть точки $p = (x_1, x_2, x_3)$ и q принадлежат Ω_h . Тогда для элементов спектральной матрицы $\Theta(p, q; \mu)$ имеют место следующие асимптотические формулы:

$$\lim_{\mu \rightarrow \infty} \frac{1}{\mu^2} \sup_{p, q \in \Omega_h} \left| \vartheta_{ik}(p, q; \mu) - \frac{1}{b^3} \vartheta\left(\frac{r}{b}; \mu\right) \delta_{ik} - \frac{1}{2\pi^2} \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_k} \frac{\text{si}\left(\frac{\mu r}{b}\right) - \text{si}\left(\frac{\mu r}{a}\right)}{r} \right| < \\ < \frac{10^8 (a^{-3} + 2b^{-3})}{3\pi^2 h},$$

где $\vartheta(r, \mu)$ — спектральная функция оператора Лапласа во всем пространстве $E_3(1)$; δ_{ik} — символ Кронекера; $\text{si}(x)$ — интегральный синус; $r = |p - q|$.

Доказательство. Пусть $f(q)$ — вектор, обращающийся в нуль вне Ω_h и настолько гладкий, что задачу Коши (1), (2) можно решить методом Фурье. Тогда для достаточно малых значений t имеет место равенство

$$4\pi \int_0^\infty \frac{\sin \mu t}{\mu} d\mu \int_{E_3} \Theta(p, q; \mu) f(q) dq = \\ = \frac{1}{b^2} \frac{\partial}{\partial t} \int_{r < bt} \frac{f(q)}{r} dq + \text{grad div} \int_0^t dv \int_{bv < r < av} \frac{f(q)}{r} dq. \quad (5)$$

Продолжим правую часть (5) нечетно на отрицательную полуось $-\infty < t < 0$ и умножим затем обе части равенства (5) на производную $g'(t)$ произвольной бесконечно дифференцируемой четной функции $g(t)$, обращаемой в нуль вне интервала $(-h, h)$.

Интегрируя по частям по переменному t и представляя вектор $f(q)$ правой части (5) интегралом Фурье, получим:

$$\int_{-\infty}^\infty E_g(\mu) d\mu \int_{E_3} \Theta(p, q; \mu) f(q) dq = \\ = \int_{-\infty}^\infty E_g(\mu) d\mu \int_{E_3} \left\{ \frac{1}{b^3} \vartheta\left(\frac{r}{b}; \mu\right) f(q) + \right. \\ \left. + \frac{1}{2\pi^2} \text{grad}_p \text{div}_p \left[\frac{\text{si}\left(\frac{\mu r}{b}\right) - \text{si}\left(\frac{\mu r}{a}\right)}{r} f(q) \right] \right\} dq, \quad (6)$$

где $E_g(\mu)$ — преобразование Фурье функции $g(t)$; матрицу $\Theta(p, q; \mu)$ мы предполагаем продолженной нечетно на отрицательную полуось $-\infty < \mu < 0$.

В силу произвольности вектора $f(q)$ равенство (6) эквивалентно девяти основным соотношениям:

$$\int_{-\infty}^\infty E_g(\mu) d\mu [\vartheta_{ik}(p, q; \mu) - \gamma_{ik}(p, q; \mu)] = 0, \quad i, k = 1, 2, 3, \quad (7)$$

где положено

$$\gamma_{ik}(p, q; \mu) = \frac{1}{b^3} \vartheta\left(\frac{r}{b}; \mu\right) \delta_{ik} + \frac{1}{2\pi^2} \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_k} \frac{\operatorname{si}\left(\frac{\mu r}{b}\right) - \operatorname{si}\left(\frac{\mu r}{a}\right)}{r}.$$

Так как при $p = q$ функции $\gamma_{ii}(p, p; \mu) = (18\pi^2)^{-1} (a^{-3} + 2b^{-3}) \mu^2$, то из (7), в силу леммы 1.1 статьи (2), следует, что диагональные элементы спектральной матрицы при $p = q$ удовлетворяют соотношению

$$\lim_{|x| \rightarrow \infty} |x|^{-2} \operatorname{Var}_x \{\vartheta_{ii}(p, p; \mu)\} < \frac{25}{\pi^2 h} (a^{-3} + 2b^{-3}), \quad i = 1, 2, 3,$$

равномерно для всех $p \in \Omega_h$.

Если $p \neq q$, то, применяя неравенство Коши — Буняковского, получим, что все элементы спектральной матрицы удовлетворяют соотношению

$$\lim_{|x| \rightarrow \infty} |x|^{-2} \operatorname{Var}_x \{\vartheta_{ik}(p, q; \mu)\} < \frac{25}{\pi^2 h} (a^{-3} + 2b^{-3}), \quad i, k = 1, 2, 3, \quad (8)$$

равномерно по p и q из замкнутой области Ω_h .

Из (7) и (8) и замечания к лемме 2.1 работы (2) следует справедливость утверждения теоремы, если в качестве семейства ядер $T(N, \lambda)$, фигурирующих в лемме 2.1 работы (2), взять ядра вида

$$T(N, \lambda) = \begin{cases} 1, & \text{если } |\lambda| < N; \\ 1/2, & \text{если } |\lambda| = N; \\ 0, & \text{если } |\lambda| > N. \end{cases}$$

Замечание. Матрица $\|\gamma_{ik}(p, q; \mu)\|_{i,k=1}^3$ есть спектральная матрица оператора \mathcal{L} во всем пространстве E_3 .

Поступило
26 II 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. М. Левитан, Матем. сборн., 35 (77), 2 (1954). ² В. А. Марченко, Изв. АН СССР, сер. матем., 19, № 6 (1955). ³ A. Pleijel, Ark. f. Mat., Astr. och Pys., 27 A, № 13, 74 (1940). ⁴ Т. В. Бурчуладзе, Сообщ. АН ГрузССР, 15, № 4 (1954). ⁵ А. Ляв, Математическая теория упругости, М.—Л., 1935, стр. 317.

ТЕОРИЯ УПРУГОСТИ

К. Н. ШЕВЧЕНКО

**УПРУГО-ПЛАСТИЧЕСКАЯ ДЕФОРМАЦИЯ ПЛОСКОСТИ, ВЫЗВАННАЯ
ДЕЙСТВИЕМ СОСРЕДОТОЧЕННОЙ СИЛЫ**

(Представлено академиком С. А. Христиановичем 5 III 1957)

Ниже будет дано решение в пластической постановке одной из классических задач теории упругости — о распределении напряжений и деформаций в плоскости, вызванных действием сосредоточенной силы.

При условии плоской деформации решение упругой задачи имеет вид ⁽¹⁾

$$\sigma_r = -\frac{P(3-2\nu)\cos\theta}{4\pi(1-\nu)r}, \quad \sigma_\theta = \frac{P(1-2\nu)\cos\theta}{4\pi(1-\nu)r}, \quad \tau = \frac{P(1-2\nu)\sin\theta}{4\pi(1-\nu)r}, \quad (1)$$

где P — величина силы, отнесенная к единице толщины пластинки; ν — коэффициент Пуассона; расположение полярных координат показано на рис. 1.

Искомое решение упруго-пластической задачи будет построено с учетом линейного закона упрочнения в пластической области и несжимаемости материала в упругой и пластической областях.

Компоненты напряжения и деформации в упругой и пластической областях должны удовлетворять системе уравнений равновесия

$$\frac{\partial}{\partial r}(r\sigma_r) + \frac{\partial \tau}{\partial \theta} - \sigma_\theta = 0, \quad \frac{\partial \sigma_\theta}{\partial \theta} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(r^2\tau) = 0 \quad (2)$$

и условию совместности деформаций

$$\frac{\partial^2 \varepsilon_r}{\partial \theta^2} - r \frac{\partial \varepsilon_r}{\partial r} + \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \varepsilon_\theta}{\partial r} - r \frac{\partial \gamma}{\partial \theta} \right) = 0. \quad (3)$$

Связь между компонентами деформации и напряжения в пластической области записывается уравнениями

$$\varepsilon_r = -\varepsilon_\theta = \frac{\psi}{4} (\sigma_r - \sigma_\theta); \quad (4)$$

ψ — неизвестная функция; для упругой области $\psi = 1$.

Граничные условия задачи сводятся к обращению напряженного состояния в нуль на бесконечности. На границе упругой и пластической областей должно выполняться условие непрерывности компонент напряжения и деформации и, кроме того, $\psi = 1$. Интенсивность напряжения σ_i и интенсивность деформации сдвига ε_i связаны соотношением

$$\varepsilon_i = \frac{\psi}{2} \sigma_i, \quad (5)$$

вытекающем из уравнений (4).

Упрочнение материала аппроксимируется линейной функцией

$$\sigma_i = 2n\varepsilon_i + \mu, \quad (6)$$

где n и μ — константы, связанные зависимостью

$$n + \mu = 1. \quad (7)$$

Компоненты напряжения и сила P отнесены к величине предела текучести при чистом сдвиге k , а компоненты деформации — к величине k/G .

Искомую систему компонент напряжения в упругой и пластической областях получим, полагая в (1) $\nu = 0,5$ (условие несжимаемости). Получим

$$\sigma_r = -\frac{P}{\pi} \frac{\cos \theta}{r}, \quad \sigma_\theta = \tau = 0. \quad (8)$$

Тогда интенсивность напряжения будет представлена выражением

$$\sigma_i = \pm \frac{\sigma_r}{2} = \mp \frac{P}{2\pi} \frac{\cos \theta}{r}, \quad (9)$$

где верхний знак относится к верхней, а нижний — к нижней полуплоскости.

Решая систему уравнений (5), (6) и принимая во внимание (9), находим

$$\psi = \frac{1}{n} \left(1 - \frac{M}{\mp \frac{P}{2\pi} \frac{\cos \theta}{r}} \right), \quad (10)$$

$$\varepsilon_r = -\varepsilon_\theta = \mp \frac{1}{2n} \left(M \pm \frac{P}{2\pi} \frac{\cos \theta}{r} \right). \quad (11)$$

Полученное решение (8), (11) точно удовлетворяет уравнениям (2), (3) и граничным условиям. Границей пластической области являются два круга, касающиеся в точке

приложения силы. Диаметр круга пластической области определяется из уравнения

$$d_s = \mp \frac{r}{\cos \theta} = \frac{P}{2\pi}. \quad (12)$$

На рис. 1. пластическая область представлена заштрихованными кругами, причем верхний круг представляет пластическую область растяжения, а нижний — сжатия.

Полученное решение является обобщением упруго-пластической задачи для полуплоскости с сосредоточенной силой, приложенной на ее свободной границе (2). Деформации в упругой области имеют вид

$$\varepsilon_r = -\varepsilon_\theta = -\frac{P}{4\pi} \frac{\cos \theta}{r}. \quad (13)$$

Институт механики
Академии наук СССР

Поступило
1 III 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Лав, Математическая теория упругости, 1933, стр. 220. ² К. Н. Шевченко, ДАН, 61, № 1 (1948).

С. И. БРАГИНСКИЙ

О ТИПАХ КОЛЕБАНИЙ ПЛАЗМЫ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

(Представлено академиком М. А. Леонтовичем 18 I 1957)

1. Основные уравнения. Малые колебания однородной плазмы в магнитном поле неоднократно рассматривались как в гидродинамическом приближении (¹⁻¹²), так и с помощью кинетического уравнения (см., например, (¹³)). Тем не менее, представляется полезным единым образом рассмотреть колебания во всем диапазоне частот для произвольного направления распространения и длины волны с помощью модели в виде двух заряженных идеальных газов — электронного и ионного. Это позволяет дать систематизацию различных типов колебаний, а также получить некоторые новые результаты. Будем исходить из системы линеаризованных гидродинамических уравнений для электронов и ионов

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_\alpha + \rho_\alpha^0 \operatorname{div} \mathbf{v}_\alpha &= 0, \\ \rho_\alpha^0 \dot{\mathbf{v}}_\alpha &= e_\alpha n_\alpha^0 \left(\mathbf{E} + \frac{1}{c} [\mathbf{v}_\alpha \mathbf{H}_0] \right) - \nabla p_\alpha. \end{aligned} \quad (1)$$

Индекс α отмечает сорт частиц: $\alpha = e$ — электроны, $\alpha = i$ — ионы. Невозмущенные плотности, концентрации частиц и внешнее магнитное поле отмечены индексом нуль. Колеблющиеся величины: плотности ρ_α , скорости \mathbf{v}_α , давления p_α и поля \mathbf{E} , \mathbf{H} предполагаются малыми. Невозмущенная плазма нейтральна. Мы примем, и в этом заключается основное грубое допущение рассматриваемой теории, что возмущение давления есть скаляр, связанный с возмущением плотности обычным для идеального газа соотношением

$$p_\alpha = c_\alpha^2 \rho_\alpha, \quad (2)$$

где $c_\alpha^2 = \partial p_\alpha / \partial \rho_\alpha = \gamma_\alpha T_\alpha^0 / m_\alpha$; T_α^0 — температура; m_α — масса частиц α ; γ_α — коэффициент порядка единицы, имеющий смысл показателя адиабаты (эффективного). Уравнения (1) следует решать совместно с уравнениями Максвелла.

Рассмотрим плоскую монохроматическую волну. В ней все величины меняются пропорционально $e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)}$, так что можно заменить в уравнениях $\partial/\partial t$ на $-i\omega$ и ∇ на $i\mathbf{k}$. Исключив с помощью не содержащих времени уравнений Максвелла 2 величины (например $(\mathbf{k}\mathbf{E})$ и $(\mathbf{k}\mathbf{H})$), получим для остальных 12 величин (ρ_i , ρ_e , \mathbf{v}_i , \mathbf{v}_e , $[\mathbf{k}\mathbf{E}]$, $[\mathbf{k}\mathbf{H}]$) систему однородных уравнений вида $i\omega \mathbf{f} = \dots$, где правые части не содержат частоты. Приравняв нулю детерминант системы, получим дисперсионное уравнение. Оно 12-й степени по ω , но так как мы не учитываем никаких диссипативных процессов, то используемые уравнения обратимы, поэтому в дисперсионное уравнение входит непосредственно не ω , а ω^2 . Таким образом, в общем случае получаем 6 ветвей функции $\omega^2(\mathbf{k})$. Практически удобнее расположить вычисления несколько иначе. Вместо скоростей ионов и электронов введем скорость массы \mathbf{v} и относительную скорость $\mathbf{u} = \mathbf{v}_i - \mathbf{v}_e$. Все величины легко выражаются через \mathbf{u} и $(\mathbf{k}\mathbf{v})$,

для которых получаются уравнения

$$(\omega^2 - \omega_0^2 - c_e^2 k^2) \mathbf{u}_{\parallel} + \frac{\omega^2 (\omega^2 - \omega_0^2 - c_e^2 k^2)}{\omega^2 - c_e^2 k^2} \mathbf{u}_{\perp} - i\omega\Omega_e [\mathbf{h}\mathbf{u}] +$$

$$+ i\omega\Omega_e [\mathbf{h}\mathbf{v}_{\parallel}] + \mu\Omega_e^2 [\mathbf{h} [\mathbf{h}\mathbf{u}]_{\perp}] + c_e^2 k^2 \mathbf{v}_{\parallel} = 0; \quad (3)$$

$$(\omega^2 - c_e^2 k^2) \mathbf{v}_{\parallel} + \mu i\omega\Omega_e [\mathbf{h}\mathbf{u}]_{\parallel} + \mu c_e^2 k^2 \mathbf{u}_{\parallel} = 0. \quad (4)$$

Здесь $\mathbf{h} = \mathbf{H}_0/H_0$. Значком \perp отмечены составляющие векторов, перпендикулярные \mathbf{k} , а значком \parallel — параллельные. Введены обозначения

$$\omega_0^2 = 4\pi e^2 n_e / m_e; \quad \Omega_e = eH_0 / m_e c; \quad c_0^2 = c_e^2 \rho_e^0 + c_i^2 \rho_i^0; \quad \mu = \rho_e^0 / \rho_i^0. \quad (5)$$

В коэффициентах уравнений мы пренебрегли членами порядка μ по сравнению с единицей. Оси координат будем выбирать так, чтобы вектор \mathbf{k} был направлен вдоль оси x и чтобы $h_y = 0$.

2. Высокие частоты. Для упрощения дальнейших вычислений будем считать, что ларморовская электронная частота мала по сравнению с ленгмюровской:

$$\Omega_e \ll \omega_0. \quad (6)$$

Это предположение справедливо, если магнитная энергия не слишком сильно превосходит энергию частиц: $\Omega_e' \omega_0^2 = (H_0^2 / 4\pi \rho_e c_e^2) (c_e^2 / c^2) \ll 1$.

Условие (6) приводит к тому, что из шести корней дисперсионного уравнения три оказываются большего порядка величины, чем три других. В высокочастотных колебаниях движением ионов можно пренебречь, и мы получим их с помощью уравнения (3), положив в нем $\mu = 0$, $\mathbf{v} = 0$. Дисперсионное уравнение принимает вид

$$(\omega^2 - \omega_e^2) (\omega^2 - \omega_c^2)^2 - \Omega_e^2 [h_x^2 \omega^{-2} (\omega^2 - \omega_e^2) (\omega^2 - c^2 k^2)^2 +$$

$$+ h_z^2 (\omega^2 - \omega_c^2) (\omega^2 - c^2 k^2)] = 0, \quad (7)$$

где

$$\omega_e^2 = \omega_0^2 + c_e^2 k^2; \quad (8)$$

$$\omega_c^2 = \omega_0^2 + c^2 k^2. \quad (9)$$

Уравнение (7) четвертой степени по ω^2 , но лишь три корня определяются им верно. Четвертый корень мал ($\sim \Omega_e^2$), он не во всех случаях правильно определяется уравнением (7) и будет рассмотрен ниже. Чтобы получить простые явные выражения для трех «больших» корней рассмотрим предельные случаи малых и больших длин волн, причем роль характерной длины играет

$$a = (c^2 / \omega_0 \Omega_e)^{1/2}. \quad (10)$$

А. Короткие волны. При $a^2 k^2 \gg 1$ уравнение (7) имеет корни

$$\omega^2 = \omega_e^2 + \Omega_e^2 h_z^2 (1 - \omega_e^2 / c^2 k^2); \quad (11)$$

$$\omega^2 = \omega_c^2 \pm \omega_0 \Omega_e h_x (1 + c^2 k^2 / \omega_0^2)^{-1/2}. \quad (12)$$

Корень (11) соответствует продольным электронным плазменным волнам. Их энергия сосредоточена в основном в электрическом поле, в кинетической энергии электронов и в их давлении. Электромагнитные волны в плазме (например свет) обладают дисперсией (12). Один из корней (12) отвечает колебаниям, имеющим правую круговую поляризацию,

другой — левую. Энергия колебаний заключена в электромагнитном поле и в кинетической энергии электронов.

Б. Длинные волны. При $a^2 k^2 \ll 1$ корни (7) равны

$$\omega^2 = \omega_e^2 + h_x^2 c^2 k^2; \quad (13)$$

$$\omega^2 = \omega_c^2 \pm \omega_0 \Omega_e. \quad (14)$$

В колебаниях, происходящих с частотой (13), электроны движутся главным образом вдоль магнитных силовых линий, а в колебаниях (14) — в плоскости, перпендикулярной магнитным силовым линиям, причем в этой плоскости одно из колебаний (14) обладает правой круговой поляризацией, а другое — левой. Энергия колебаний во всех трех случаях сосредоточена главным образом в электрическом поле и в кинетической энергии электронов.

3. Низкие частоты. Низкочастотные ветви найдем, сделав предположение (подтверждаемое результатом), что $\omega^2 \ll \omega_0^2$, $\omega^2 \ll c^2 k^2$. Проектируя (3) на ось x , легко убедиться, что u_x мало. Низкочастотные колебания, таким образом, являются квазинейтральными, их с достаточной точностью можно рассматривать, пренебрегая объемным зарядом и током смещения. Обозначим

$$\kappa = \omega^2 / c^2 k^2 = 1 + \omega_0^2 / c^2 k^2; \quad (15)$$

$$\Omega_0^2 = \mu \Omega_e^2 / \kappa. \quad (16)$$

Дисперсионное уравнение имеет вид

$$(\omega^2 - \Omega_0^2 h_x^2) [\omega^4 - \omega^2 (\Omega_0^2 + c_0^2 k^2) + \Omega_0^2 h_x^2 c_0^2 k^2] - \mu \kappa^{-1} \Omega_0^2 h_x^2 \omega^2 (\omega^2 - c_0^2 k^2) = 0. \quad (17)$$

Точные простые выражения для корней (17) получаются, если $h_x = 1$ или $h_x = 0$.

При распространении волны вдоль магнитного поля ($h_x = 1$) имеем

$$\omega^2 = c_0^2 k^2; \quad \omega^2 = \frac{\Omega_e^2}{\kappa^2} (\mu \kappa + 1/2 \pm \sqrt{\mu \kappa + 1/4}). \quad (18)$$

При распространении поперек магнитного поля ($h_x = 0$) имеем

$$\omega^2 = c_0^2 k^2 + \Omega_0^2; \quad \omega^2 = 0; \quad \omega^2 = 0. \quad (19)$$

Чтобы найти частоты при произвольном направлении распространения, рассмотрим два предельных случая.

А. Длинные волны. Пусть $\mu \kappa \gg 1$. В этом случае $\omega_0^2 / c^2 k^2 \gg 1$, так что это условие эквивалентно $b^2 k^2 \ll 1$, где

$$b^2 = \rho_i c^2 / 4 \pi e^2 n_e^2. \quad (20)$$

Корни дисперсионного уравнения (17) приближенно равны

$$\omega^2 = \Omega_0^2 h_x^2 \simeq c_A^2 (\mathbf{h} \mathbf{k})^2, \quad \text{где } c_A^2 = H_0^2 / 4 \pi \rho_0; \quad (21)$$

$$\omega^2 = 1/2 [c_A^2 + c_0^2 \pm \sqrt{c_A^4 + c_0^4 + 2 c_A^2 c_0^2 (1 - 2 h_x^2)}] k^2. \quad (22)$$

Первый из этих корней соответствует волнам Альфвейна, два других — магнитно-звуковым волнам, исследовавшимся в (5-8).

Б. Короткие волны. Пусть $\mu \kappa \ll 1$, при этом может быть $\omega_0^2 / c^2 k^2 \geq 1$. В этом случае корни дисперсионного уравнения приближенно равны

$$\omega^2 = \mu \kappa \Omega_0^2 h_x^2 = \Omega_i^2 h_x^2, \quad \text{где } \Omega_i = e_i H_0 / m_i c; \quad (23)$$

$$\omega^2 = 1/2 [\Omega_0^2 h_x^2 / \mu \kappa + \Omega_0^2 + c_0^2 k^2 \pm \sqrt{(\Omega_0^2 h_x^2 / \mu \kappa + \Omega_0^2 + c_0^2 k^2)^2 - 4 c_0^2 k^2 \Omega_0^2 h_x^2 / \mu \kappa}]. \quad (24)$$

Частота (23) соответствует волнам, которые можно назвать ионными гиromагнитными. Энергия этих волн сосредоточена, главным образом, в кинетической энергии ионов, которые движутся по окружностям в плоскости, перпендикулярной волновому вектору (а не магнитному полю), так что выполняется условие квазинейтральности плазмы. В слабом магнитном поле ($\Omega_e \ll \omega^2/c_0^2 k^2$) один из корней (24) соответствует волнам, которые близки к звуковым $\omega^2 \approx c_0^2 k^2$ (поправки к $c_0^2 k^2$ формула (24) не дает).

Другой корень $\omega^2 = \Omega_e^2 h_x^2 / \kappa^2$ соответствует колебаниям, в которых векторы \mathbf{H} и \mathbf{u} параллельны и имеют круговую поляризацию. Энергия этих колебаний при $\omega_0^2 / c^2 k^2 \gg 1$ сосредоточена главным образом в магнитном поле, а при $\omega_0^2 / c^2 k^2 \ll 1$ — в магнитном поле и в кинетической энергии электронов, так что естественно называть эти колебания магнито-электронными. В сильном поле ($\Omega_e^2 \gg \kappa^2 c_0^2 k^2$) при $h_x^2 \gg \mu \kappa$ также один из корней $\omega^2 \approx c_0^2 k^2$ соответствует звуковым, а другой $\omega^2 \approx \Omega_e^2 h_x^2 / \kappa^2$ — магнито-электронным колебаниям. Если же направление распространения очень близко к направлению магнитного поля ($h_x^2 \ll \mu \kappa \ll 1$), то первый корень стремится к нулю, а второй к $\Omega_0^2 + c_0^2 k^2$. Оба колебания при этом значительно усложняются, причем в них существенно участвуют и ионы, и электроны.

Короткие магнито-гидродинамические волны существенно отличаются от длинных. Это показывает, что обычные уравнения магнитной гидродинамики, приводящие (при бесконечной проводимости) к картине «вмороженных» магнитных силовых линий и к выражениям (21), (22), несправедливы для длин, меньших b .

Интересно сравнить b с длиной свободного пробега частиц. Положив $l = 1/n_0 \sigma$, получим $l/b = (4\pi e^2 / \rho_i c^2 \tau^2)^{1/2}$. Если принять $\sigma \sim 10^{-14}$ см — сечение кулоновских столкновений при температуре несколько электронвольт, то для водородной плазмы это дает $l/b \sim (10^{18}/n_0)^{1/2}$. Таким образом, могут осуществляться оба случая: в плотной плазме $l < b$, в редкой $l > b$.

Сравним возможные типы колебаний при наличии и в отсутствие внешнего магнитного поля. При $H_0 = 0$ в плазме возможны продольные электронные волны ($\omega = \omega_e$), поперечные электромагнитные волны с двумя независимыми направлениями поляризации (частота $\omega = \omega_e$ двукратно вырождена) и звуковые волны ($\omega = c_0 k$). Кроме того, возможны стационарные скольжения в направлениях, перпендикулярных волновому вектору ($\omega = 0$). Частота $\omega = 0$ вырождена четырехкратно, так как имеются два сорта частиц и два независимых направления скольжений. В магнитном поле такие скольжения возможны только при $\mathbf{k} \perp \mathbf{H}$; при других направлениях \mathbf{k} они «закручиваются» магнитным полем и дают два дополнительных типа колебаний (две ветви ω^2). Первые четыре ветви тоже искажаются, в частности снимается вырождение частоты ω_e .

Автор благодарит А. Казанцева за полезную дискуссию.

Поступило
20 XII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Л. Гинзбург. Теория распространения радиоволн в ионосфере, 1949.
- ² Х. Альфвен, Космическая электродинамика, ИЛ, 1952. ³ E. Aström, Nature, 165, 1019 (1950); Ark. f. Fys., 2, № 42, 443 (1950). ⁴ H. Nerlofson, Nature, 165, 1020 (1950). ⁵ Г. К. Ван-де-Холст, Сбсрн. Проблемы космической аэродинамики, ИЛ, 1953, стр. 58. ⁶ В. Л. Гинзбург, ЖЭТФ, 21, 788 (1951). ⁷ А. Шлютер, Сбсрн. Динамика плазмы, ИЛ, 1956, стр. 80. ⁸ A. Baños, Phys. Rev., 97, 1435 (1955); Proc. Roy. Soc., A 233, 350 (1955). ⁹ V. C. A. Ferraro, Proc. Roy. Soc., A 233, 310 (1955). ¹⁰ L. Spitzer, Physics of Fully Ionized Gases, N. Y., 1956. ¹¹ Б. Н. Гершман, ЖЭТФ, 31, 707 (1956). ¹² J. H. Piddington, M. N. Roy. Astr. Soc., 114, 638 (1954). ¹³ Б. Н. Гершман, ЖЭТФ, 24, 453 (1953).

И. Г. ИСМАИЛЗАДЕ

**РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ
ОДНОСТОРОННЕГО ДАВЛЕНИЯ НА СТРУКТУРУ
ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ТИТАНАТА БАРИЯ**

(Представлено академиком Н. В. Беловым 12 III 1957)

Величина диэлектрической проницаемости титаната бария заметно изменяется под действием различных физических факторов, одним из которых является давление. Влияние гидростатического давления на диэлектрические свойства титаната бария впервые исследовано Б. М. Вулом и Л. Ф. Верещагиным⁽¹⁾. Они показали, что при комнатной температуре его диэлектрическая проницаемость растет с увеличением давления. Влияние гидростатического давления на точку Кюри монокристалла титаната бария изучено Мерцем⁽²⁾, обнаружившим линейное смещение точки Кюри в сторону более низких температур со скоростью $5,8 \cdot 10^{-3}$ град/ат.

Действие механического давления (сжатия) перпендикулярно к поверхностям электродов керамики BaTiO_3 изучали Тагаки, Савагучи и Акиока⁽³⁾. Они показали, что при этих условиях диэлектрическая проницаемость падает с ростом давления. Ширане и Сато⁽⁴⁾ исследовали влияние гидростатического и механического (одностороннего) давлений на диэлектрические свойства керамики BaTiO_3 и твердых растворов BaTiO_3 и SrTiO_3 . Было установлено, что при одностороннем давлении (до 600 кГ/см^2), направленном параллельно поверхностям электродов и перпендикулярно к ним, в противоположность гидростатическому давлению, с ростом давления ниже точки Кюри диэлектрическая проницаемость уменьшается, а выше увеличивается. Также было обнаружено, что с увеличением одностороннего давления температура Кюри повышается со скоростью $dT/dp = 4,0 \cdot 10^{-3}$ град·см²/кГ. Позднее зависимость диэлектрических свойств керамики сегнетоэлектрика от одностороннего давления исследовали Е. В. Синяков и И. А. Ижак⁽⁵⁾, получившие аналогичные результаты.

В настоящей работе мы поставили себе цель провести исследование сегнетоэлектриков под давлением.

Влияние одностороннего давления порядка $600\text{—}1000 \text{ кГ/см}^2$ на структуру титаната бария является тонким эффектом, и потому использование обычного фотографического метода рентгеноструктурного анализа нецелесообразно. По этой причине мы провели исследование с помощью ионизационного метода на рентгеновской установке УРС-50-И. Нами была сконструирована простая рентгеновская гониометрическая головка, позволяющая подвергать исследуемый образец сжатию в направлении оси головки. Давление создается с помощью рычажной системы с соотношением плеч 1 : 10. Точность измерения давления равна примерно 3 — 5 %. Головка дает возможность перемещать исследуемое вещество в двух взаимно-перпендикулярных направлениях.

Образец титаната бария был приготовлен в виде отшлифованной прямоугольной пластинки с площадью поперечного сечения 2 мм^2 . Размеры пластинки измерялись с помощью измерительного микроскопа.

Все рентгено съемки производились на отфильтрованном медном излучении при совершенно одинаковых условиях: при стабилизированном анодном токе 6 ма и ускоряющем напряжении 36 кв (температура комнатная).

Для получения высокой точности каждый дифракционный максимум снимался по точкам. Через определенные интервалы углов отражения θ измерялось число импульсов за 15 и 32 сек. При каждом угле производилось 5 — 10 измерений, и для построения дифракционных максимумов



Рис. 1

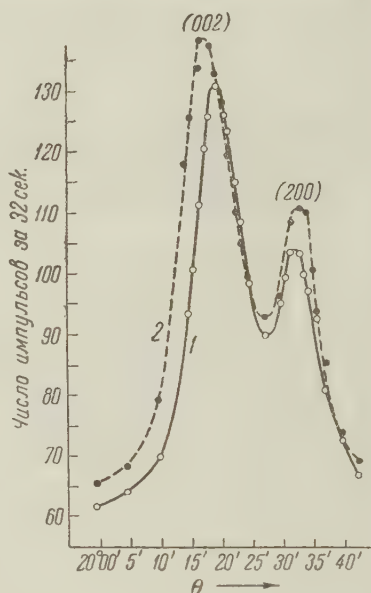


Рис. 2

Рис. 1. Дифракционный максимум BaTiO_3 от $(110)+(011)$ без давления (1) и под давлением 1000 кг/см^2 (2)

Рис. 2. Дифракционные максимумы BaTiO_3 от (002) и (200) без давления (1) и под давлением 1000 кг/см^2 (2)

мумов бралось среднearифмическое значение импульсов за 15 сек. (для отражения (110)) и 32 сек.

Все максимумы снимались четыре раза в следующем порядке: без давления, под давлением, без давления, под давлением. При этом всякий раз для каждого условия получались соответственно одни и те же результаты.

Таблица 1

Приращение угла θ (в минутах)

Давление	$(110)+(011)$	(200)	(002)	(301)	(103)	(224)
700 кг/см^2	-1,0	+1,0	-1,5	+1,5	-2,5	-4,0
1000 кг/см^2	-2,0	+1,5	-2,5	—	—	—

Таким образом построены дифракционные максимумы от плоскостей $(110)+(011)$, (200) , (002) , (103) , (301) и (224) без давления и под односторонним давлением 700 кг/см^2 , а для плоскостей $(110)+(011)$ и (200) и (002) еще и под давлением 1000 кг/см^2 (рис. 1 — 4). Результаты сравнения полученных кривых приведены в табл. 1.

Из таблицы видно, что:

1. В отражениях от плоскостей (200) и (301) под влиянием давления дифракционные максимумы смещаются в сторону больших углов, тогда как максимумы (002), (103) и (224) смещаются в сторону меньших углов.

2. С ростом давления абсолютные величины смещений максимумов увеличиваются.

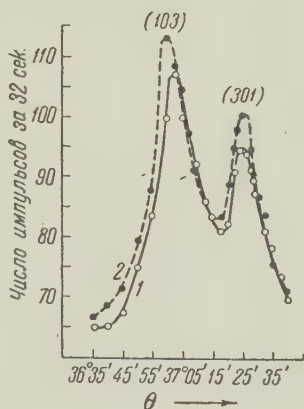


Рис. 3

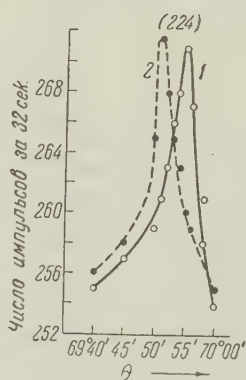


Рис. 4

Рис. 3. Дифракционные максимумы BaTiO_3 от (103) и (301) без давления (1) и под давлением 700 кг/см^2 (2)

Рис. 4. Дифракционный максимум BaTiO_3 от (224) без давления (1) и под давлением 700 кг/см^2 (2)

Смещение дифракционных максимумов (200) и (301) в сторону больших углов θ указывает на то, что под влиянием одностороннего давления в решетке титаната бария период a несколько укорачивается. Смещение максимумов (002) и (103) в сторону меньших углов, наоборот, обусловлено увеличе-

Таблица 2

Давление, кг/см^2	$\Delta a = \Delta b, \text{ \AA}$		$a, \text{ \AA}$	$\Delta c, \text{ \AA}$		$c, \text{ \AA}$	c/a
	из (200)	из (301) и (103)		из (002)	из (301) и (103)		
700	—	—	3,9935	—	—	4,0325	1,0098
	-0,0026	-0,002	3,9915	+0,0042	+0,004	4,0365	1,0113
1000	-0,004	—	3,9895	+0,006	—	4,0385	1,0123

нием периода c . Приращения периодов Δa и Δc вычислены с помощью выражения:

$$\Delta \theta = - \frac{\lambda^2}{4 \sin \theta \cos \theta} \left[\frac{h^2 + k^2}{a^3} \Delta a + \frac{l^2}{c^3} \Delta c \right] \quad (1)$$

и приведены в табл. 2.

Таким образом, в решетке BaTiO_3 под влиянием одностороннего давления периоды a и b укорачиваются, тогда как период c увеличивается. Это приводит к увеличению тетрагональности решетки c/a .

Влияние одностороннего давления на структуру титаната бария можно уяснить, исходя из выражения для свободной энергии системы.

Известно, что дифференциал свободной энергии равен

$$dF = -p dv - S dT. \quad (2)$$

Для изотермического процесса, который имеет место в нашем случае:

$$p = -\left(\frac{dF}{dv}\right)_T, \quad \left(\frac{dp}{dv}\right)_T = -\left(\frac{d^2F}{dv^2}\right)_T, \quad \left(\frac{dp}{dv}\right)_T < 0. \quad (3)$$

Так как $dp > 0$, то $dv < 0$, т. е. в общем случае при постоянной температуре под действием одностороннего давления приращение объема элементарной ячейки будет отрицательно. Для тетрагональной ячейки

$$\Delta v = 2ac \Delta a + a^2 \Delta c \leq 0 \text{ или}$$

$$|\Delta a| \geq \frac{a\Delta c}{2c}. \quad (4)$$

Для BaTiO_3 можно принять, что $a \approx c$, тогда $|\Delta a| \geq \Delta c / 2$, т. е. наименьшая абсолютная величина приращения периода $a(b)$ равна $\Delta c / 2$, что соответствует $\Delta v = 0$.

Как показывают полученные нами данные (табл. 2), в пределах ошибок опыта, по-видимому, этот случай имеет у нас место. Поэтому можно сказать, что под односторонним давлением порядка $700\text{--}1000 \text{ кГ/см}^2$ при комнатной температуре объем элементарной ячейки поликристаллического BaTiO_3 практически не изменяется, тогда как тетрагональность решетки c/a возрастает.

Смещение точки Кюри при одностороннем сжатии в сторону больших температур (⁴, ⁵) обусловлено увеличением тетрагональности c/a решетки титаната бария. Действительно, увеличение периода c и уменьшение периодов a и b затрудняет переход к кубической решетке, т. е. под односторонним давлением для фазового перехода от тетрагональной решетки к кубической требуется более высокая температура.

Автор выражает благодарность проф. Л. С. Маянцу за обсуждение результатов и ценные советы.

Институт нефти
Академии наук АзербССР

Поступило
6 VII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. М. Вул, Л. Ф. Верещагин, ДАН, 48, №9, 662 (1945). ² W. J. Merz, Phys. Rev., 78, 52 (1950). ³ Y. Takagi, E. Sawaguchi, T. Akioka, J. Phys. Soc. Japan, 3, 270 (1948). ⁴ G. Shirane, K. Sato, J. Phys. Soc. Japan, 6, 20 (1950). ⁵ Е. В. Синяков, И. А. Ижак, ДАН, 100, № 2, 243 (1955).

М. С. КОСМАН и Э. В. БУРСИАН

ОКРАШИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ BaTiO_3

(Представлено академиком А. Ф. Исфха 18 II 1957)

Известно, что в результате выращивания монокристаллов метатитаната бария получают кристаллы от светло-желтого до темно-коричневого, почти черного оттенков. Нами было обнаружено, что природа окраски этих кристаллов близка к природе окрашивания щелочно-галоидных кристаллов и галоидных солей серебра. Изменение цвета поликристаллических образцов — почернение — в результате ряда воздействий уже отмечалось ⁽¹⁾. Это почернение связано с частичным восстановлением и выделением металла, что, естественно, повышает проводимость и влечет за собой изменение других электрических параметров. Обнаруженное нами окрашивание протекает иначе и является чисто физическим процессом, связанным с перемещением носителей тока.

Образцы изготовлялись методом Маттиаса, но соотношение компонент шихты варьировалось ⁽²⁾. Кристаллы вырастали в виде плоских треугольников, прямоугольных параллелепипедов или кубов. Внешний вид, цвет и форма кристаллов сильно зависели от состава шихты и условий выращивания. По своим сегнетоэлектрическим свойствам кристаллы не отличались от описанных в литературе. Для оптических измерений выбирались пластинки с плоскопараллельными гранями, по возможности не содержащие внутренних дефектов, которые могли бы вызвать рассеяние. Поглощение измерялось спектрофотометром СФ-4.

На рис. 1 кривая *A* дает спектр поглощения монокристалла бурого оттенка, приобретенного им еще в процессе выращивания. Затем кристалл прокаливался в водороде при 1000° или просто в восстанавливающей части пламени спиртовки, в результате он становился почти прозрачным с легким желтым оттенком, спектр поглощения дан кривой *B*. В этом случае наши данные почти совпадают с полученными ранее ⁽³⁾. После прокаливания на воздухе или в кислороде кристаллы вновь приобретают коричнево-красный цвет (кривая *C*). По аналогии с щелочно-галоидными кристаллами это окрашивание можно назвать аддитивным.

Окраска полем, известная в щелочно-галоидных кристаллах, наблюдается и в BaTiO_3 . Если монокристалл толщиной около 1,5 мм обесцветить, поместить в печь, смонтированную на столике микроскопа, и подвести напряжение (материал электродов безразличен: испытывались вожженное серебро, медные и платиновые пластинки, аквадаг), то при температуре 300° и напряжении 500 в можно наблюдать медленный (около 1 мм в минуту) вход от анода густой красно-коричневой окраски с очень ровно очерченным фронтом (рис. 2, *I*). Иногда этому предшествует сравнительно быстрое распространение от катода синей окраски неправильной формы (рис. 2, *II*), которое вскоре прекращается. Коричневая окраска движется не только от электрода, но и от всяких трещин и других макродефектов. В месте встречи коричневой и синей окрасок ход коричневого фронта задерживается (происходит нечто вроде аннигиляции окрасок). Затем синяя окраска уничтожается коричневой и весь кристалл оказывается равномерно окрашенным в красно-коричневый

цвет, что соответствует кривой D (рис. 1). Кривая E дает представление о положении полосы поглощения, возникающей в результате окраски кислородом, а F — полем.

Если в момент, изображенный на рис. 2, переменить знак поля, то коричневая окраска уходит, но не полностью, и вошедшая с другой стороны окраска может догнать прежнюю. Таким образом, получается возможность окраски переменным полем. Такое окрашивание одновременно с обоих электродов на частоте 50 гц легко обнаруживается на опыте. Скорость распространения коричневой окраски сильно зависит от температуры. При комнатной температуре эта скорость составляет около 1 мм в сутки при напряженности электрического поля $E = 10$ кв/см.

Вероятно, можно считать окраску полем и окраску кислородом, обусловленными одними и теми же центрами окрашивания. Следует отметить, что кривые рис. 1 сняты лишь для двух образцов, так как приемлемые в оптическом отношении кристаллы встречаются редко, и, следовательно, точную форму кривых еще нельзя считать установленной, но сам факт красно-коричневого окрашивания установлен на большом числе образцов, а также проверен на образцах, любезно предоставленных нам И. Е. Мыльниковой. Синее окрашивание неустойчиво и встречается реже. Слабое красноватое окрашивание можно заметить и на керамических образцах, но на керамике наблюдения сильно затруднены невозможностью наблюдения в проходящем свете.

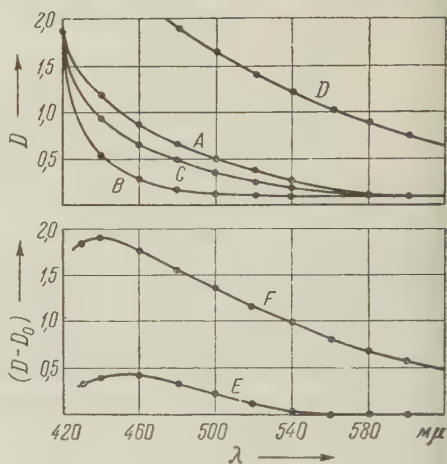


Рис. 1. Изменения в кривой поглощения в результате окрашивания. D — оптическая плотность кристалла; D_0 — оптическая плотность обесцвеченного кристалла.

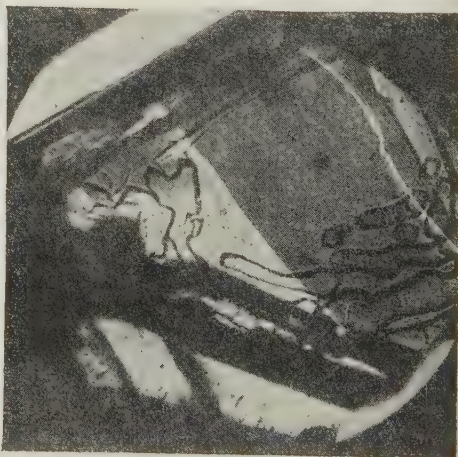
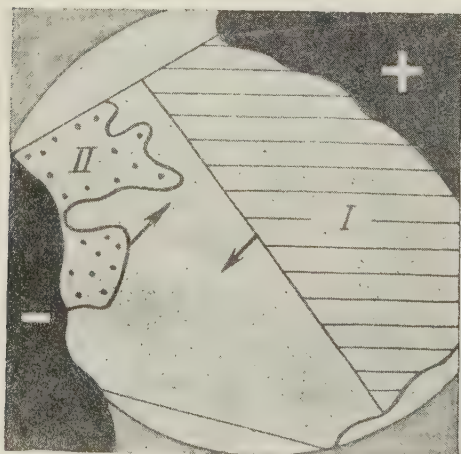


Рис. 2. Снимок кристалла, частично окрашенного полем (а), и пояснение к нему (б)

Сам факт окрашивания BaTiO_3 интересен в том отношении, что окрашивание всегда связывается с ионной проводимостью ⁽⁴⁾, в то время как существует ряд работ, согласно которым BaTiO_3 обладает чисто электронной проводимостью ⁽⁵⁾.

Из предварительных измерений следует, что окрашивание монокристаллов меняет их электрические характеристики, однако исследование в этом направлении еще ведется. Так как окрашивание происходит и при комнатной температуре, то возможно, что сопоставление свойств окрашенных и неокрашенных образцов внесет ясность в проблему старения конденсаторов из титаната бария (⁶, ⁷).

Ленинградский государственный
педагогический институт
им. А. И. Герцена

Поступило
7 II 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. С. Новосильцев, А. Л. Ходаков, М. С. Ш у л ь м а н, ДАН, **83**, № 6, 829 (1952). ² S. Šafrata, V. Bednářova, J. Beneš, Czechoslov. J. Phys., **6**, № 2, 185 (1956). ³ T. Horie, K. Kawabe, S. Sawada, J. Phys. Soc. Japan, **9**, № 5, 823 (1954). ⁴ Н. М о т т, Р. Г е р н и. Электронные процессы в ионных кристаллах (1950). ⁵ М. Д. М а ш к о в и ч, Тез. докл. Всесозн. конфер. по физике диэлектриков, 1956. ⁶ Н. П. Богородицкий, Т. Н. В е р б и ц к я, ДАН, **89**, № 3, 447 (1953). ⁷ М. С. McQuarrie, W. R. Buessett, Am. Ceram. Soc. Bull., **34**, № 12, 402 (1955).

И. А. МУХТАРОВ

МИКРОВОЛНОВЫЙ СПЕКТР 1,2-ФТОРХЛОРЕТАНА

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 27 II 1957)

В настоящей работе проведено исследование микроволнового спектра молекулы 1,2-фторхлорэтана. Исследование подобных молекул представляет особый интерес в связи с тем, что они могут находиться в нескольких различных изомерных состояниях.

В приближении жесткого асимметричного волчка был рассчитан вращательный спектр молекулы 1,2-фторхлорэтана для различных значений угла между проекциями связи CF и CCl на плоскость, перпендикулярную к связи C—C. В расчетах были приняты следующие структурные данные: межатомные расстояния C—C 1,54 Å; C—H 1,10 Å; C—F 1,375 Å и C—Cl 1,78 Å; углы CCF, HCC и HCH равны 109° 28' (для группы CH₂F); угол HCH 110° 20', угол HCC 109° 49' и угол CClCl 110° 30' (для группы CH₂Cl).

Расчеты показали, что большое число различных вращательных линий поглощения находится в диапазоне частот от 10 000 до 30 000 Мгц.

С помощью радиоспектроскопа со штарковской модуляцией был исследован микроволновый спектр молекулы 1,2-фторхлорэтана в диапазоне 10 000÷20 000 Мгц и было обнаружено большое число линий поглощения.

Было выяснено, что общая картина расположения наблюдаемых линий хорошо согласуется с расчетной картиной при $\alpha = 70^\circ$. Согласно расчетам для $\alpha = 70^\circ$ в диапазоне 10 000÷20 000 Мгц должны были наблюдаться группы линий, принадлежащие к Q-ветви с $\Delta K_{-1} = -1$ и $\Delta K_1 = 1$ от J = 1 до J = 8. Были обнаружены и идентифицированы линии поглощения, соответствующие переходам $1_{01}-1_{10}$; $2_{02}-2_{11}$; $3_{03}-3_{12}$; $4_{04}-4_{13}$ и $5_{05}-5_{14}$ молекулы FН₂С—СН₂Cl³⁵. Идентификация была произведена с помощью исследования сверхтонких расщеплений линий указанных переходов.

Таблица 1

Переходы $J_{K_{-1}}, K_1 -$ $J_{K'_{-1}K'_1}$	Частицы в Мгц	
	расчет	эксперимент
$1_{01}-1_{10}$	—	10729,7
$2_{02}-2_{11}$	—	11155,0
$3_{03}-3_{12}$	11815,5	11815,4
$4_{04}-4_{13}$	12737,6	12735,4
$5_{05}-5_{14}$	13954,8	13952,1

В табл. 1 приведены значения экспериментально измеренных и рассчитанных теоретически частот указанных линий. В расчетах предполагалось, что A—C = 10729,6 Мгц и $x = -0,923$, которые были определены нами на основании измеренных частот для переходов $1_{01}-1_{10}$ и $2_{02}-2_{11}$. Из анализа сверхтонкой структуры этих линий были определены значения констант квадрупольной связи в направлении главных осей инерции молекулы FН₂С—СН₂Cl³⁵: $\chi_a = -23,5$ Мгц, $\chi_b = -8,8$ Мгц.

Расхождение между экспериментальными и теоретическими значениями частоты (см. табл. 1) увеличивается с ростом J, что, по-видимому, связано с наличием неучтенного в расчетах центробежного возмущения из-за «нежесткости» молекулы.

Таким образом, из анализа спектра молекулы 1,2-фторхлорэтана установлено, что для этой молекулы существует устойчивая конфигурация со зна-

чением $\alpha = 70^\circ$, т. е. так называемые свернутые изомеры. Для свернутого изомера из соображений симметрии следовало бы ожидать угла $\alpha = 60^\circ$. Отклонение угла α на 10° , по-видимому, связано с сильным отталкиванием атомов фтора и хлора.

Автор приносит благодарность акад. И. Л. Кнунянцу за предоставленное для исследования соединение 1,2-фторхлорэтана и доктору физико-математических наук А. М. Прохорову за ценные советы в процессе работы.

Физический институт им. П. Н. Лебедева
Академии наук СССР

Поступило
21 II 1957

Академик АН БССР Б. И. СТЕПАНОВ и П. А. АПАНАСЕВИЧ
ЕСТЕСТВЕННЫЙ КОНТУР УРОВНЕЙ ЭНЕРГИИ

В квантовой механике расширение спектральных линий связывается с расширением уровней энергии. Применение соотношения неопределенностей позволяет найти среднюю ширину уровней. Вопрос о контуре уровней, соответствующем контуру естественного расширения спектральных линий, вообще не рассматривается. Обычные методы квантовой электродинамики⁽¹⁻³⁾, основанные на решении временного уравнения, дают правильное выражение для контура спектральной линии, но не затрагивают вопроса о расширении уровней энергии. В некоторых случаях предполагается, что контур спектральной линии полностью повторяет контур возбужденного уровня энергии⁽²⁾, но не выясняется смысл этого понятия. В настоящей работе получено выражение, которое можно трактовать как естественный контур уровней энергии.

Рассмотрим изолированную систему, состоящую из двух взаимодействующих подсистем: атома и электромагнитного поля. Уравнение Шредингера для стационарных состояний такой системы имеет вид:

$$(H_a + H_{\pi} + U) \Psi = E \Psi. \quad (1)$$

Здесь H_a и H_{π} — гамильтонианы свободного атома и электромагнитного поля, соответственно. Оператор взаимодействия имеет вид⁽¹⁾

$$U = -\frac{e}{mc} \mathbf{p} \mathbf{A}, \quad (2)$$

где \mathbf{p} — оператор импульса оптического электрона атома; \mathbf{A} — векторный потенциал электромагнитного поля:

$$\mathbf{A} = \sum_{\mathbf{k}, l} (q_{\mathbf{k}l} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} + q_{\mathbf{k}l}^+ e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}) \mathbf{e}_{\mathbf{k}l}. \quad (3)$$

В выражении (3) суммирование производится по двум значениям поляризации l и всем значениям волнового вектора \mathbf{k} , определяемым размерами куба периодичности V . В дальнейшем суммирование по l и \mathbf{k} обозначается одним индексом.

Матричные элементы операторов $q_{\mathbf{x}}$ и $q_{\mathbf{x}}^+$ равны

$$(q_{\mathbf{x}})_{m_{\mathbf{x}}, n_{\mathbf{x}}} = \sqrt{\frac{2\pi c^2 h}{V \omega_{\mathbf{x}}}} \sqrt{n_{\mathbf{x}}} \delta_{n_{\mathbf{x}}-1, m_{\mathbf{x}}}; \quad (q_{\mathbf{x}}^+)_{m_{\mathbf{x}}, n_{\mathbf{x}}} = \sqrt{\frac{2\pi c^2 h}{V \omega_{\mathbf{x}}}} \sqrt{n_{\mathbf{x}} + 1} \delta_{n_{\mathbf{x}}+1, m_{\mathbf{x}}}. \quad (4)$$

Здесь $n_{\mathbf{x}}$ и $m_{\mathbf{x}}$ — квантовые числа состояний \mathbf{x} -го осциллятора; $\omega_{\mathbf{x}}$ — частота; $\mathbf{e}_{\mathbf{x}}$ — вектор поляризации.

Решение (1) ищем в виде

$$\Psi = \sum_{i, (n_{\mathbf{x}})} C_i (n_{\mathbf{x}}) \psi_i (n_{\mathbf{x}}), \quad (5)$$

где $\psi_i (n_{\mathbf{x}})$ — произведение собственной функции свободного атома в i -м

состоянии и собственной функции поля в состоянии (n_k) . Значок (n_k) означает совокупность всех значков $n_1, n_2, \dots, n_k, \dots$, определяющих состояние всех осцилляторов поля. Подставив (2) и (5) в (1) и проделав общеизвестные преобразования, получаем систему уравнений для определения $C_i(n_k)$:

$$(E_i(n_k) - E) C_i(n_k) - \sum_{j, k'} (p_{ij})_{k'} \sqrt{n_{k'} + 1} C_j(n_k + \delta_{kk'}) - \\ - \sum_{j, k'} (p_{ij})_k \sqrt{n_{k'}} C_j(n_k - \delta_{kk'}) = 0, \quad (6)$$

где

$$E_i(n_k) = E_i + \sum_k \hbar \omega_k (n_k + 1/2), \quad (7)$$

$$(p_{ij})_k = -ie \sqrt{\frac{2\pi\hbar}{V\omega_{k'}}} \omega_{ij} (\mathbf{r} \mathbf{e}_{k'})_{ij}. \quad (8)$$

В (6) и (8) учтено, что в пределах атома $kr \ll 1$ (4). Обозначение индексов заимствовано из (5) и имеет следующий смысл: $(n_k + \delta_{kk'})$ отличается от (n_k) только тем, что осциллятор k' находится в состоянии $n_{k'} + 1$, а не $n_{k'}$. Для упрощения расчетов предположим, что атом имеет только два уровня энергии: $E_1 = 0$ и E_2 .

Систему уравнений (6) можно решить методом последовательных приближений. В качестве нулевого приближения возьмем состояние, в котором атом находится в возбужденном состоянии, а в поле нет фотонов, т. е. только $C_{2(0)}(E)$ отлично от нуля. Уравнения (6) для первого приближения имеют вид

$$(E_2 - E) C_{2(0)} - \sum_{k'} (p_{21})_{k'} C_1(\delta_{kk'}) = 0, \quad (9)$$

$$(\hbar\omega_{k'} - E) C_1(\delta_{kk'}) - (p_{12})_{k'} C_{2(0)} = 0.$$

Система (9) описывает взаимодействие возбужденного уровня атома с практически непрерывным спектром возможных состояний поля. Аналогичная система уравнений уже решена в работах Райса (6) и Степанова (7) по теории преддиссоциации. В отличие от (9), в этих работах предполагалось, что матричные элементы не зависят от энергии и энергетический спектр однороден. В нашем случае эти условия не выполняются, так как матричные элементы $(p_{12})_{k'}$ и плотности уровней энергии электромагнитного поля

$$\rho_\omega = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} V \quad (10)$$

зависят от ω . Тем не менее решение, полученное в (6, 7), применимо и к данной задаче. Действительно, из вида уравнений (9) следует, что взаимодействие двух подсистем носит резонансный характер; значения $C_{2(0)}(E)$ велики только для тех энергий E всей системы, которые близки к E_2 , а при $E \sim E_2$ изменение матричных элементов и плотности энергетических уровней невелико, и им можно пренебречь. Поэтому, согласно (7), $|C_{2(0)}(E)|^2$, т. е. вероятность найти атом на втором уровне, если энергия всей системы равна E (E близко к E_2), дается выражением

$$|C_{2(0)}(E)|^2 = \frac{\overline{|p_{21}|_{k'}^2}}{\frac{\pi^2 (\overline{|p_{21}|_{k'}^2})^2}{\varepsilon^2} + (E_2 - E)^2}, \quad (11)$$

где ε — расстояние между соседними уровнями энергии поля, равное

$\hbar/\rho\omega_{21}$, и черта над матричным элементом означает усреднение по всем направлениям $\mathbf{e}_{\kappa'}$:

$$\overline{|p_{21}|^2} = \frac{2\pi\hbar\omega_{21}e^2}{V} \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin\vartheta d\vartheta |(\mathbf{re}_{\kappa'})_{21}|^2 = \frac{2}{3} \frac{\pi\hbar\omega_{21}}{V} |r_{21}|^2. \quad (12)$$

Вводя обозначение

$$\beta = \frac{\pi \overline{|p_{21}|^2}}{\varepsilon} = \frac{2}{3} \frac{e^2\omega_{21}^3}{c^3} |r_{21}|^2, \quad (13)$$

формулу (11) можно записать в виде

$$|C_{2(0)}(E)|^2 = \frac{\beta\varepsilon}{\pi} \frac{1}{\beta^2 + (E_2 - E)^2}. \quad (14)$$

Выражение (14) определяет вероятность, отнесенную к одному уровню состояния поля. Чтобы получить плотность вероятности, т. е. вероятность, отнесенную к единичному энергетическому интервалу, надо умножить выражение (14) на число уровней в единичном интервале энергии $1/\varepsilon$. В результате имеем

$$|C_{2(0)}(E)|_E^2 = \frac{\beta}{\pi} \frac{1}{\beta^2 + (E_2 - E)^2}. \quad (15)$$

Решая задачу о переходах, квантовая электродинамика ^(1, 3) дает следующее выражение для контура спектральной линии:

$$I(\omega) = I_0 \frac{\gamma}{\pi} \frac{1}{\gamma^2 + (\omega_{21} - \omega)^2}, \quad (16)$$

где γ — полуширина спектральной линии

$$\gamma = \frac{2}{3} \frac{e^2\omega_{21}^3}{c^3\hbar} |r_{21}|^2 = \frac{\beta}{h}. \quad (17)$$

Отсюда видно, что параметр β совпадает с полушириной спектральной линии в энергетической шкале. Подобие (15) и (16) наводит на мысль, что выражение (15) можно трактовать как контур уровня энергии атома, обусловленный взаимодействием с нулевым электромагнитным полем.

В природе не существует абсолютно изолированного атома. Простейшей реальной системой является не изолированный атом, а атом в нулевом электромагнитном поле, от которого принципиально нельзя отвлечься. Поэтому простейшая атомная система описывается гамильтонианом $H_a + U$, где U — оператор взаимодействия с электромагнитным полем. Такая система обладает практически непрерывным спектром энергии E и собственными функциями $\Psi(E)$. По своему физическому смыслу величина $|C_{2(0)}(E)|_E^2$ дает вероятность проявления в общем состоянии системы $\Psi(E)$ свойств атома, т. е. состояния ψ_2 . Разным уровням энергии E полной системы соответствует по (15) разная степень проявления свойств атома. Зависимость величин $|C_{2(0)}(E)|_E^2$ от E и дает естественный контур уровней энергии атома, проявляющийся в самых разнообразных условиях эксперимента, в частности, в контуре спектральных линий поглощения и испускания.

Институт физики и математики
Академии наук БССР

Поступило
4 III 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Гайтлер, Квантовая теория излучения, 1940. ² V. Weisskopf, E. Wiegner, Zs. f. Phys., 63, 54 (1930). ³ V. Weisskopf, Ann. d. Phys., 9, 23 (1931). ⁴ А. Соколов, Д. Иваненко, Квантовая теория поля, 1952. ⁵ L. Landau, Zs. f. Phys., 45, 430 (1927). ⁶ О. К. Rice, Phys. Rev., 33, 748 (1929); 35, 1551 (1930). ⁷ Б. И. Степанов, ЖЭТФ, 15, 435 (1945).

Э. В. ФРИСМАН и Э. Н. АРХИПОВА

ЗАВИСИМОСТЬ ЗНАКА ДВОЙНОГО ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЯ В ПОТОКЕ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРА ПОЛИМЕРА

(Представлено академиком А. А. Лебедевым 16 III 1957)

Двойное лучепреломление в потоке растворов полимера определяется разностью главных поляризуемостей макромолекулы в растворе. Многочисленные эксперименты ⁽¹⁻³⁾ позволили предположить, что макромолекулу в растворе можно рассматривать как эллипсоидальную частицу, насыщенную растворителем, показатель преломления которой отличен от показателя преломления полимера.

Исходя из этих представлений, было получено ⁽⁴⁾ выражение для разности поляризуемостей макромолекулы, которое объединяет выводы статистической теории ^(5, 6) и законы коллоидной оптики ⁽⁷⁻⁹⁾:

$$\gamma_1 - \gamma_2 = \left(\frac{n_s^2 + 2}{3} \right)^2 \frac{3}{5} (\alpha_1 - \alpha_2) \frac{\bar{h}^2}{h_0^2} + \left(\frac{n_k^2 - n_s^2}{4\pi\rho n_s N_A} \right)^2 \frac{M^2}{v} (L_2 - L_1). \quad (1)$$

Здесь $\alpha_1 - \alpha_2$ — разность поляризуемостей статистического элемента в вакууме; n_s и n_k — показатели преломления соответственно растворителя и полимера; \bar{h}_0^2 и \bar{h}^2 — средние квадратичные расстояния между концами молекулярной цепи соответственно в невозмущенном и возмущенном состояниях; ρ — плотность полимера; M — его молекулярный вес; V — объем молекулярного эллипсоида; N_A — число Авогадро; $L_2 - L_1$ — фактор, зависящий от отношения полуосей эллипсоида. В уравнении (1) первый член определяется собственной анизотропией макромолекулы, второй — анизотропией формы, которая играет роль лишь в случае $n_k \neq n_s$. В зависимости от структуры молекулы собственная анизотропия может иметь положительное или отрицательное значение, анизотропия же формы всегда положительна.

Таким образом, для макромолекулы, анизотропия которой отрицательна, знак результирующей разности поляризуемостей зависит от вклада, вносимого отдельными членами уравнения (1).

Легко видеть, что при наличии ламинарного потока в растворе вклад отдельных членов по-разному зависит от гидродинамической силы, приложенной к макромолекуле (следовательно, от градиента скорости g). Действительно, первый член уравнения (1) возрастает пропорционально \bar{h}^2/\bar{h}_0^2 , второй — пропорционально $V\bar{h}^2/\bar{h}_0^2$ (ибо можно показать, что $L_2 - L_1 \sim \sim V\bar{h}^2/\bar{h}_0^2$ при предположении постоянства объема). Таким образом, с изменением g может измениться знак $\gamma_1 - \gamma_2$ (для данных M^2/v и $(n_k - n_s)$).

При малом значении гидродинамической силы ($g \rightarrow 0$) можно считать $\bar{h}^2/\bar{h}_0^2 \approx 1$ и $L_2 - L_1$ постоянной величиной. Тогда знак $\gamma_1 - \gamma_2$ зависит лишь от M^2/v и $(n_k - n_s)$.

Из сказанного следует, что в условиях $g \rightarrow 0$ можно ожидать изменения знака оптической анизотропии с изменением молекулярного веса в одном и том же растворителе ($n_h \neq n_s$).

Это явление было обнаружено (¹⁰) при исследовании растворов двух фракций ($M = 3 \cdot 10^5$ и $M = 100 \cdot 10^5$) полистирола в диоксане. Растворы низкомолекулярной фракции обладают отрицательным двойным лучепреломлением в широкой области концентраций и градиентов скорости. Растворы высокомолекулярной фракции обнаружили положительное двойное лучепреломление Δn , однако лишь в области малых градиентов скорости g . С ростом g положительное двойное лучепреломление уменьшается, затем пе-

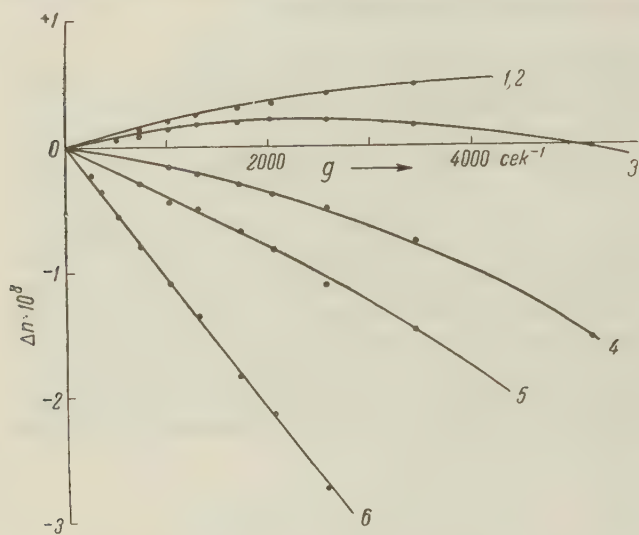


Рис. 1. Зависимость $\Delta n = f(g)$ для растворов полистирола ($M = 1,5 \cdot 10^6$) в диоксане. 1,2 — $C = 0,1$ г/100 см³ и $C = 0,2$ г/100 см³ (в принятом масштабе кривые совмещаются); 3 — $C = 0,3$ г/100 см³; 4 — $C = 0,5$ г/100 см³; 5 — $C = 0,6$ г/100 см³; 6 — $C = 0,8$ г/100 см³.

условленной собственной анизотропией, и Δn , обусловленной формой (¹³). Отметим, что значение g , при котором Δn меняет знак, уменьшается с ростом концентрации (¹⁰). Это позволяет понять излагаемое в настоящей работе новое явление, обнаруженное при исследовании растворов фракции полистирола ($M = 1,5 \cdot 10^6$) в диоксане.

Величина и ориентация двойного лучепреломления измерялись в приборе с внешним ротором (^{2, 10-12}), рабочая длина которого $l = 10$ см и зазор $\Delta r = 0,085$ см. Примененная нами оптическая схема описана ранее (^{2, 3, 11}).

Зависимость величины двойного лучепреломления Δn от градиента скорости g для растворов различной концентрации изображена на рис. 1. В соответствии с прежними результатами (¹⁰), в области больших g величина Δn меняет знак, а именно, для раствора $C = 0,3$ г/100 см³, при значении g , близком к 5000. Для растворов меньшей концентрации сохраняется положительное значение Δn в исследованной области градиентов скорости, а более концентрированные растворы ($C = 0,5$ г/100 см³ и выше) обнаруживают отрицательное двойное лучепреломление, начиная с самых малых значений g .

Из рис. 2 видно, что для концентрации $C = 0,4$ г/100 см³ $\Delta n = 0$.

Ввиду того, что гидродинамическая сила в потоке зависит от вязкости раствора, можно было думать, что с ростом концентрации возрастает деформационное двойное лучепреломление, вследствие чего результирующая величина Δn становится отрицательной. Однако, так как в ряде растворов Δn

переходит через нуль и приобретает большое отрицательное значение. Последнее объясняется тем, что с ростом градиента скорости первый член уравнения (1) возрастает быстрее второго.

Надо думать, что значение g , при котором $\Delta n = 0$, соответствует случаю $\gamma_1 = -\gamma_2 = 0$, т. е. одинаковой роли двух членов уравнения (1) (справедливо для монодисперсной системы), что позволяет оценить растяжение макромолекул при этих условиях.

Описанный эксперимент позволяет выяснить зависимость от g величины Δn , об-

отрицательно при $g \rightarrow 0$, то наблюдаемое явление нельзя объяснить только этим обстоятельством.

Следует предположить, что здесь оказывается зависимость оптического поведения раствора от концентрации. В разбавленном растворе, где каждая макромолекула окружена молекулами растворителя, показатель преломления области, в которой расположена макромолекула, отличается от показателя преломления окружающей среды. При возрастании концентрации макромолекулы приходят в соприкосновение. Дальнейший рост концентрации вызывает взаимные проникновения отдельных частей макромолекул, среда делается оптически более однородной, что уменьшает двойное лучепреломление формы. Оценка h^3 из вязкости по Флори и объема по Куну показывает, что в растворе $C = 0,5 \text{ г/100 см}^3$ (для данного M) уже имеет место переплетение макромолекул, что вызывает уменьшение положительной составляющей Δn .

Нам представляется, что при достаточно больших концентрациях, когда макромолекулы сильно перепутаны, двойное лучепреломление должно определяться лишь собственной анизотропией.

Наблюдаемый эффект изменения знака Δn с концентрацией связан и с изменением гидродинамического поведения макромолекулы в растворе при изменении концентрации (^{14,15}). Однако для количественной интерпретации требуется более обширный экспериментальный материал и дальнейшее развитие теории. Во всяком случае, можно отметить, что эксперимент подтверждает развиваемую нами точку зрения, согласно которой двойное лучепреломление формы определяется геометрически асимметричным макромолекулярным эллипсоидом.

Выражаем благодарность проф. В. Н. Цветкову за ценные консультации при обсуждении эксперимента.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
12 III 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Н. Цветков, Э. В. Фрисман, ЖЭТФ, 15, 276, 351 (1945). ² Э. В. Фрисман, В. Н. Цветков, ЖТФ, 25 (3), 447 (1955). ³ В. Н. Цветков, Э. В. Фрисман, Л. С. Мухина, ЖЭТФ, 30, 649 (1956). ⁴ В. Н. Цветков, Э. В. Фрисман, ДАН, 97, 647 (1954). ⁵ W. Kuhn, F. Gr \ddot{u} n, Koll. Zs., 101, 248 (1942). ⁶ W. Kuhn, H. Kuhn, Helv. Chim. Acta 26, 1394 (1943). ⁷ A. Peterlin, H. A. Stuart, Zs. f. Phys., 112, 129 (1939). ⁸ I. C. Maxwell, Treatise on Electricity and Magnetism, 1873. ⁹ R. Gans, Ann. d. Phys., 37, 881 (1912). ¹⁰ Э. В. Фрисман, В. Н. Цветков, ДАН, 106, № 1, 42 (1956). ¹¹ Э. В. Фрисман, В. Н. Цветков, ЖЭТФ, 23, 690 (1952). ¹² В. Н. Цветков, С. М. Саввон, ЖТФ, 24, 348 (1954). ¹³ M. Sopic, J. Polymer. Sci., 20, 593 (1956). ¹⁴ A. Peterlin, R. Signer, Helv. Chim. Acta, 36, 1575 (1953). ¹⁵ A. Peterlin, J. Polymer. Sci., 12, 45 (1954).

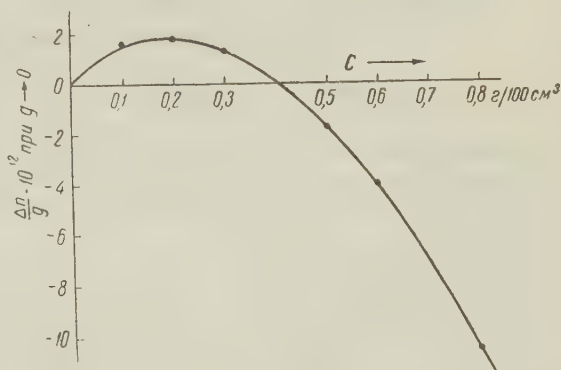


Рис. 2. Зависимость $\frac{\Delta n}{g} = f(C)$ для растворов полистирола ($M = 1.5 \cdot 10^6$) в диоксане

С. Г. БОГУСЛАВСКИЙ

ЗАВИСИМОСТЬ КОЭФФИЦИЕНТА ТУРБУЛЕНТНОСТИ ОТ ПАРАМЕТРОВ МОРСКИХ ВОЛН

(Представлено академиком В. В. Шулейкиным 14 III 1957)

Значение величины коэффициента турбулентности необходимо при решении ряда задач динамики и термике моря. Исследование механизма вертикального обмена в морепредставляет большой интерес также и для морской гидробиологии.

1. Рассмотрим сначала вопрос о зависимости коэффициента турбулентности от скорости ветра.

В течение 1954—1955 гг. на экспедиционном судне «Юлий Шокальский» производились многочасовые гидрологические станции с целью получения исходных данных для вычисления коэффициента турбулентности. Наблюдения производились на расстоянии 10—12 миль от берега на глубине около 200 м с постановкой судна на якорь. В течение всего периода исследований было выполнено 16 суточных станций с измерениями на различных горизонтах температуры, солености и скорости течения. Одновременно производились актинометрические и градиентные метеорологические наблюдения.

Данные этих наблюдений впоследствии использовались для вычисления коэффициента турбулентности по вертикали K .

Вычисление K производилось по формуле, вытекающей из основного уравнения распространения тепла в море по вертикали:

$$K_{z_1} = \frac{\int_{z_1}^H \frac{\partial \theta}{\partial t} dz - \frac{1-A}{c\rho} I_0 \beta \int_{z_1}^H e^{-\beta z} dz}{(\partial \theta / \partial z)_{z_1}}; \quad (1)$$

где K_{z_1} — коэффициент турбулентности, имеющий размерность $\text{см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$; θ — температура моря; t — время; H — глубина распространения суточных колебаний температуры; A — альbedo водной поверхности; β — коэффициент поглощения радиации; I_0 — суммарная радиация, падающая на поверхность моря; c и ρ — соответственно, теплоемкость и плотность морской воды.

При вычислении K по формуле (1) использовались наблюдения, соответствующие установившемуся ветру (ветер определенной скорости работал не менее 4 час. до начала наблюдений).

На рис. 1 приведена зависимость K от скорости ветра V , построенная по материалам упомянутых наблюдений. Полученная нами кривая в общих чертах согласуется с аналогичной кривой, полученной Стоммелем для Мексиканского залива ⁽¹⁾, и с данными Свердруп ⁽²⁾.

2. Перейдем к рассмотрению вопроса о зависимости K от элементов морских волн. Теоретически эта задача впервые была рассмотрена С. В. Доброклонским ⁽³⁾. Доброклонский исходил из введенного Прандтлем понятия пути смещения при турбулентном обмене. В полуэмпирической теории

турбулентности вводится зависимость пути смещения от производных осредненной скорости

$$l = k \frac{\partial u / \partial z}{\partial^2 u / \partial z^2}, \quad (2)$$

где $k = 0,4$ — постоянная Кармана; u — горизонтальная компонента осредненной скорости. В соответствии с полуэмпирической теорией турбулентности коэффициент турбулентности определяется длиной пути смещения и градиентом осредненной скорости:

$$K = l^2 \frac{\partial u}{\partial z}. \quad (3)$$

Для определения градиентов осредненной скорости Доброклонский воспользовался троихидальной теорией волн. Полученное им приближенное выражение для коэффициента турбулентности у поверхности моря можно представить в виде

$$K \approx p \frac{h^2}{T}, \quad (4)$$

где p — безразмерный коэффициент, равный $2,8 \cdot 10^{-2}$; h и T — соответственно, высота и период волны.

В работе Бодена (4) рассматривался вопрос о влиянии волнения на турбулентный обмен в море. Исходя из того, что волновое движение характеризуется тремя параметрами: амплитудой волны a , длиной волны λ и периодом T , получается

$$K = p' a^\alpha \lambda^\beta T^\gamma,$$

где p' — безразмерный коэффициент.

Исходя из размерности K , в качестве простого решения этой задачи Боден полагает

$$\alpha = \beta = 1, \quad \gamma = -1;$$

тогда

$$K = p' \frac{a\lambda}{T},$$

или

$$K = p' ac, \quad (5)$$

где c — скорость распространения волны. Как отмечает автор, выражение (5) имеет смысл в том случае, если p' является постоянной величиной.

Таким образом, на вопрос о зависимости K от параметров морских волн имеются два ответа, оба из которых удовлетворяют размерности K .

Для проверки правильности выражений (4) и (5) была использована кривая зависимости K от скорости ветра (рис. 1), полученная нами на основании измерений в море. Фактически проверка этих выражений сводится к тому, чтобы установить, в каком из предложенных выражений коэффициент p является постоянным.

Так как инструментальных измерений элементов волн у нас не было, то для их вычисления использовались известные зависимости, которые

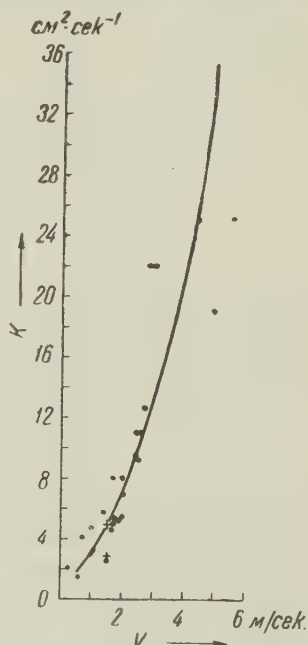


Рис. 1. Зависимость коэффициента турбулентности от скорости ветра

позволяют вычислять элементы волн по скорости ветра и разгону волн

Дальнейший ход вычислений коэффициентов p и p'

$$p = \frac{K}{h^2 T} ; \quad p' = \frac{K}{c a}$$

приведен в табл. 1, где v — скорость ветра; значения K сняты с кривой рис. 1; h — высота волны; T — период волны; c — скорость распространения волны; a — амплитуда волны.

Таблица 1

v , см·сек ⁻¹	K , см·сек ⁻¹	h , см	T , сек.	c , см·сек ⁻¹	h^2/T , см ² ·сек ⁻¹	ca , см ² ·сек ⁻¹	$p \cdot 10^2$	$p' \cdot 10^2$
1,0	3,3	10	0,45	70	222	350	1,49	0,94
1,5	4,7	15	0,67	105	336	790	1,40	0,60
2,0	7,5	20	0,90	140	445	1400	1,68	0,54
2,5	10,2	26	1,12	175	603	2270	1,69	0,45
3,0	13,0	32	1,35	210	760	3360	1,74	0,39
3,5	16,8	43	1,57	245	1180	5270	1,42	0,32
4,0	21,2	50	1,80	280	1390	7000	1,52	0,30
4,5	26,2	60	2,01	314	1790	9400	1,46	0,28
5,0	33,5	70	2,24	350	2200	12250	1,45	0,27

Как следует из табл. 1, коэффициент p' уменьшается при возрастании степени волнения. Коэффициент p является постоянным (в пределах точности измерений); среднее значение p равно $1,5 \cdot 10^{-2}$. Этот результат следует рассматривать как подтверждение непосредственными измерениями в море важной закономерности, теоретически установленной С. В. Доброклонским.

Черноморское отделение
морского гидрофизического института
Академии наук СССР

Поступило
10 III 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ H. Stommel, A. Woodcock, Trans. Am. Geophys. Union, 32, № 4 (1951).
² U. H. Sverdrup, The Oceans, N. Y., 1942. ³ С. В. Доброклонский, ДАН, 58, № 7 (1947). ⁴ K. F. Bowden, Phil. Mag., 41, № 320, 907 (1950).

Л. Н. ГУТМАН

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ДЛИННЫХ ВОЛН В ЗАДАЧЕ
ОБТЕКАНИЯ ГОР

(Представлено академиком А. А. Дородницыным 19 II 1957)

Рассмотрим в системе координат x, z (x — горизонтальная координата, z — вертикальная, направленная вверх) плоскую стационарную нелинейную задачу о воздушном потоке над горой, горизонтальные размеры которой настолько больше вертикальных, что для решения задачи можно воспользоваться методом длинных волн. Идея применения этого метода в данной проблеме была выдвинута И. А. Кибелем ⁽¹⁾, но И. А. Кибель ограничился тем, что свел задачу к весьма сложному обыкновенному нелинейному дифференциальному уравнению*. Общего решения этого уравнения до сих пор нет; получены лишь некоторые результаты в весьма упрощенной постановке задачи ⁽²⁾.

Имея в виду оценить влияние вертикального градиента скорости на характер течения, рассмотрим в настоящей статье случай, когда скорость набегающего потока вдали от горы с наветренной стороны изменяется с высотой по линейному закону. Отправляясь от общей системы уравнений термогидродинамики атмосферы, произведем упрощения теории конвекции и, кроме того, пренебрежем турбулентностью и силой Кориолиса.

Тогда придем к следующей системе уравнений:

$$u \frac{\partial u}{\partial x} + w \frac{\partial u}{\partial z} = -R\theta \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{p'}{P} \right); \quad -R\theta \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{p'}{P} \right) = \lambda \vartheta \quad \left(\lambda = \frac{g}{\theta} \right); \quad (1)$$

$$u \frac{\partial \vartheta}{\partial x} + w \frac{\partial \vartheta}{\partial z} + \mu w = 0; \quad \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial w}{\partial z} = \sigma w \quad \left(\sigma = \frac{g - R\gamma}{R\theta} \right).$$

Здесь u, w — составляющие скорости ветра вдоль осей x, z соответственно; ϑ, p' — отклонения температуры и давления от θ и P — значений этих элементов в невозмущенном потоке; R — газовая постоянная для воздуха; $\mu = \gamma_a + d\theta/dz$, где γ_a — сухоадиабатический градиент. Атмосферу будем предполагать стратифицированной устойчиво**, иначе говоря, условимся, что $\mu > 0$.

Поместим начало координат на поверхность земли вблизи основания горы с наветренной стороны и предположим, что на высоте H , которую будем считать известной, имеется твердая гладкая горизонтальная стенка, ограничивающая поток сверху***. Тогда, в соответствии с постановкой задачи, крае-

* А. А. Дородницыну удалось численным методом получить частное решение этого уравнения (доклад на семинаре ОДМ Центрального института прогнозов, 1949 г.). При этом впервые было установлено, что в атмосфере над обтекаемым препятствием могут возникнуть замкнутые линии тока. Недавно подобные явления были обнаружены путем наблюдений в природе (Кюттнер и др.).

** Задача допускает решение и в случае $\mu \leq 0$, однако для метеорологии этот случай не представляет большого интереса.

*** Показано ⁽³⁾, что предположение о наличии такой стенки для данной задачи практически тождественно предположению о существовании свободной поверхности потока.

вые условия можно будет записать в виде

$$u = a + bz, \quad \vartheta = 0 \quad \text{при } x = -\infty; \quad (2)$$

$$w = u\delta'(x) \quad \text{при } z = \delta(x) \geq 0; \quad w = p' = 0 \quad \text{при } z = H,$$

где $a > 0$ и $b \geq 0$ — заданные постоянные величины; $z = \delta(x)$ — уравнение профиля горы.

Перейдем теперь к решению задачи, предварительно положив $\mu = \text{const}$, $\theta = \text{const}$, $\sigma = 0$.

Введем в (1) и (2) функцию тока ψ из соотношений $u = \partial\psi/\partial z$; $w = -\partial\psi/\partial x$ и затем исключим давление из системы (1). Тогда вместо (1) и (2) получим

$$\frac{\partial\psi}{\partial x} \frac{\partial\vartheta}{\partial z} - \frac{\partial\psi}{\partial z} \frac{\partial\vartheta}{\partial x} + \mu \frac{\partial\psi}{\partial x} = 0; \quad (3)$$

$$\frac{\partial\psi}{\partial x} \frac{\partial^3\psi}{\partial z^3} - \frac{\partial\psi}{\partial z} \frac{\partial^3\psi}{\partial x \partial z^2} - \lambda \frac{\partial\vartheta}{\partial x} = 0; \quad (4)$$

$$\psi = az + \frac{b}{2}z^2 = \psi_\infty(z); \quad \vartheta = 0 \quad \text{при } x = -\infty; \quad (5)$$

$$\psi = 0 \quad \text{при } z = \delta(x); \quad \psi = aH + \frac{b}{2}H^2 \quad \text{при } z = H. \quad (6)$$

После отыскания ϑ возмущение давления p' можно вычислить путем квадратуры. Поэтому в дальнейшем уравнение для p' не рассматривается.

В работе (5), относящейся к теории конвекции, указано, что уравнения (3), (4) имеют первые интегралы*

$$\vartheta = f_1(\psi) - \mu z; \quad (7)$$

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} = f_2(\psi) + \lambda z f_1'(\psi), \quad (8)$$

где $f_1(\psi)$ и $f_2(\psi)$ — произвольные функции. В данной задаче вид этих функций определяется при помощи условий (5).

Действительно, полагая в (7) $x = -\infty$, вследствие (5) имеем

$$f_1(\psi_\infty) = \mu z, \quad \text{где } z = (\sqrt{a^2 + 2b\psi_\infty} - a)/b.$$

Заменяя здесь аргумент ψ_∞ на ψ , что допустимо, так как вид функции от этого не изменится, получим

$$f_1(\psi) = (\sqrt{a^2 + 2b\psi} - a)\mu/b.$$

Аналогичным путем из (8) находим $f_2(\psi)$. Подставляя $f_1(\psi)$ и $f_2(\psi)$ в (8), будем иметь для ψ нелинейное уравнение**

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} = b - \frac{\mu\lambda}{b} + \frac{\mu\lambda(a+bz)}{b\sqrt{a^2+2b\psi}}. \quad (9)$$

* Уравнение (3) можно представить в виде $\partial(\psi, \vartheta + \mu z)/\partial(x, z) = 0$. Отсюда вытекает существование интеграла (7). Аналогичным путем можно убедиться в справедливости (8).

** Переходя в (9) к пределу $b \rightarrow 0$, получим линейное уравнение, решение которого было подробно исследовано Р. Р. Лонгом (4). Заметим также, что при использовании полного третьего уравнения движения, а не уравнения статики, как это делается в согласии с методом длинных волн, мы имели бы в левой части уравнения (9) вместо $\partial^2\psi/\partial z^2$ лапласиан от ψ по переменным x, z .

Введем теперь безразмерные величины Z , Δ , α и β из соотношений $Z = z/H$; $\Delta = \delta/H$; $\alpha = a/bH$; $\beta = b/\sqrt{\mu\lambda} = 0,25 b^2$ и перейдем в (9) к новой независимой безразмерной переменной

$$y = \frac{a}{\alpha\beta} \int_Z^1 \frac{dZ}{\sqrt{a^2 + 2b\psi}}, \quad (10)$$

приняв Z в качестве неизвестной функции. В результате вместо (9) будем иметь

$$Z''' + (1 - \frac{3}{4}\beta^2)Z' + (\beta + \frac{1}{4}\beta^3)(Z + \alpha) = 0, \quad (11)$$

где штрихом обозначена производная по y . Согласно (6) уравнение (11) надлежит решить, удовлетворив краевым условиям

$$\begin{aligned} Z = 1, \quad Z' = -(1 + \alpha)\beta & \text{ при } y = 0; \\ Z = \Delta, \quad Z' = -\alpha\beta & \text{ при } y = Y, \end{aligned} \quad (12)$$

где Y — значение, которое принимает y , когда нижний предел интеграла (10) становится равным Δ . Очевидно, что характеристическое уравнение, соответствующее линейному уравнению (11), имеет корень $-\beta$. Зная один корень, без труда находим два остальных: $0,5\beta \pm i$.

Таким образом, общее решение уравнения (11) будет

$$Z = c_1 e^{-\beta y} + e^{1/2\beta y} (c_2 \sin y + c \cos y) - \alpha. \quad (13)$$

Подставляя (13) в (12), получаем систему 4 алгебраических уравнений относительно неизвестных c_1 , c_2 , c и Y . Из этой системы находим $c_1 = 1 + \alpha - c$, $c_2 = -1,5\beta c$ и

$$c = c(Y) = \frac{e^{-3/2\beta Y} [1 - \alpha (e^{\beta Y} - 1)]}{e^{-3/2\beta Y} - \cos Y - \left(\frac{1}{\beta} + \frac{3}{4}\beta\right) \sin Y}, \quad (14)$$

причем Y должен быть определен из трансцендентного уравнения

$$\Delta = F(Y) = \left(\frac{1}{\beta} + \frac{9}{4}\beta\right) e^{1/2\beta Y} c(Y) \sin Y, \quad (15)$$

что, по-видимому, проще всего сделать графическим путем, построив кривую $\Delta = F(Y)$. Чтобы выделить из бесчисленного множества решений уравнения (15) лишь те значения Y , которые удовлетворяют задаче, заметим, что при $\Delta = 0$ обязательно должно быть $c = 0$, в чем можно убедиться, если подставить Z из (13) и выражение для ψ

$$\psi = \frac{a^2}{2b} \left[\left(\frac{Z'}{\alpha\beta} \right)^2 - 1 \right], \quad (16)$$

являющееся следствием (10), в условие (5). Отсюда вытекает, что при отыскании Y можно пользоваться только тем участком кривой $\Delta = F(Y) \geq 0$, который примыкает к точке $Y = \beta^{-1} \ln(1 + \alpha^{-1})$. В этой точке c и Δ , согласно (14), обращаются в нуль.

Теперь нетрудно построить формулы для u , ω , ϑ и p' , причем все эти величины будут, так же как Z и ψ , зависеть лишь от двух переменных Δ и y . Если принять y в качестве независимого параметра, то расчет любой интересующей нас функции не встретит какого-либо затруднения.

Таким образом, поставленная задача решена. Анализируя полученное решение, убеждаемся в том, что имеют место три различных области значений параметров α и β (в плоскости переменных α , β).

Во-первых, область, в которой решение существует при любых высотах гор. Эта область самая большая по площади и, кроме того, она охватывает те значе-

ния α и β , которые чаще всего соответствуют действительному распределению ветра в атмосфере. Поэтому осуществление в природе движений, близких по своему характеру к решениям, относящимся к этой области, наиболее вероятно.

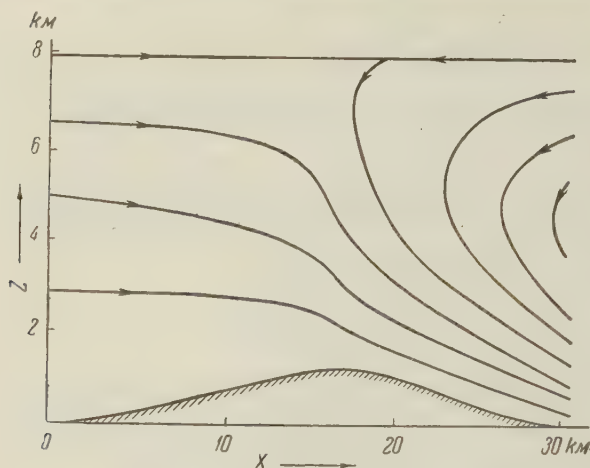


Рис. 1

область (иногда две или три области, на разных высотах) сходимости линий тока (нечто вроде струйного течения). В ряде случаев метеорологическая картина напоминает бору. Если высота горы не достигает критического значения, то решение подобных особенностей не дает. На наличие решений, соответствующих критическим высотам гор, объясняется, по-видимому, возникновением своеобразного нелинейного резонанса, обусловленного в значительной степени существованием вертикального градиента скорости в набегающем потоке. Наконец, в третьей области значений α и β , весьма незначительной по своей площади, задача вообще не имеет непрерывного решения. Нам представляется, что этот факт указывает на физическую необходимость образования завихрений и отрыва струй от поверхности горы при данных значениях α и β .

Картина линий тока, рассчитанная по формулам (13)–(16) для случая горы, высота которой равна критической высоте, показана на рис. 1. Аналогичная картина для горы, высота которой не достигает критического значения, дана на рис. 2.

В заключение считаю своим долгом поблагодарить И. А. Кибеля за ценные советы, а также И. А. Рудневу за помощь в расчетах.

Институт физики атмосферы
Академии наук СССР

Поступило
18 II 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. А. К и б е л ь, Прикл. матем. и мех., 8, № 5 (1944). ² И. А. К и б е л ь, Тр. Центральн. инст. прогнозов, в. 30 (1947). ³ Н. Е. К о ч и н, И. А. К и б е л ь, Н. В. Р о з е, Теоретическая гидромеханика, М., 1955. ⁴ R. B. L o n g, Tellus, 7, № 3 (1955). ⁵ A. F. P i l l o w, Aero. Res. Lab. Melbourn. Rep., A 79 (1952).

* Если гора критической высоты имеет форму плато, то решение оказывается двучленным.

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

В. А. КАЗАНЦЕВ

ИССЛЕДОВАНИЕ K -КРАЯ ПОГЛОЩЕНИЯ ХРОМА В α - И σ -ФАЗАХ
СИСТЕМЫ СПЛАВОВ Fe—Cr

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 10 I 1957)

Настоящее исследование относится к изучению природы фазовых превращений в двойных металлических сплавах и является продолжением работ автора, начатых в 1950 г. ^(1,2).

В области средних концентраций сплавов системы Fe — Cr наблюдается фазовое превращение ($\alpha \rightarrow \sigma$), сопровождающееся коренным изменением структуры кристаллической решетки сплава. При этом происходит изменение ряда физических свойств: появляются твердость и хрупкость, почти в 40 раз уменьшается электропроводность (измерено автором), исчезает ферромагнитность и т. д.

Известно, что за ряд физических и химических свойств металлов и сплавов ответственны, в основном, валентные электроны атомов — их распределение по энергетическим состояниям в кристаллической решетке. Отсюда очевидно, что более или менее прямые ответы на вопросы о природе возникновения σ -фазы и о причинах появления новых физических свойств сплавов следует искать при помощи рентгеновских спектров, возникновение которых связано с валентными электронами атомов, образующих кристаллическую решетку сплава.

Автором было обнаружено ⁽²⁾, что переход сплава из α - в σ -фазу весьма заметно сказывается на различных характеристиках эмиссионных рентгеновских спектров атомов Fe и Cr, в частности, на $K \beta_5$ -полосах их. Влияние превращения $\alpha \rightarrow \sigma$ на $K \beta_5$ -полосы оказалось столь существенным, что его легко можно было наблюдать при помощи приборов с обычной дисперсией 6—8 ХЕ/мм. Результаты упомянутой работы позволяли судить лишь о заполненных электронами перекрытых $3d$ - и $4sp$ -состояний, вопрос о незаполненных состояниях оставался открытым. В связи с этим автором было предпринято новое сравнительное исследование рентгеновских спектров атомов Fe и Cr в α - и σ -фазах, а именно, — спектров поглощения.

Использование данных эксперимента по рентгеновским спектрам эмиссии и поглощения обоих компонентов сплава в α - и σ -фазах, а также данных по исследованию структуры σ -фазы ⁽³⁾, по-видимому, позволяет ближе подойти к вопросу о природе σ -фазы, о механизме ее возникновения, а также о природе свойств σ -фазы. В настоящей работе приводятся результаты, относящиеся к изучению K -края поглощения хрома в α - и β -фазах. Использовались те же образцы сплавов, что и в работе ⁽²⁾.

K -край поглощения хрома в α - и σ -фазах снимался при помощи высоковакуумного светосильного спектрографа с изогнутым кристаллом во втором порядке отражения. Линейная дисперсия прибора к этой области спектра составляла 7,45 ХЕ/мм. Погрешности в определении энергий точек перегиба полос поглощения не выходили за пределы $\pm 0,4$ эв. От образцов α - и σ -фаз было получено по 12—15 спектров поглощения. Все спектры микрофотометрировались при помощи самопишущего микрофотометра ⁽⁴⁾ при увеличениях в 8 раз. На рис. 1 приведены микрофотограммы K -края поглощения Cr в α -

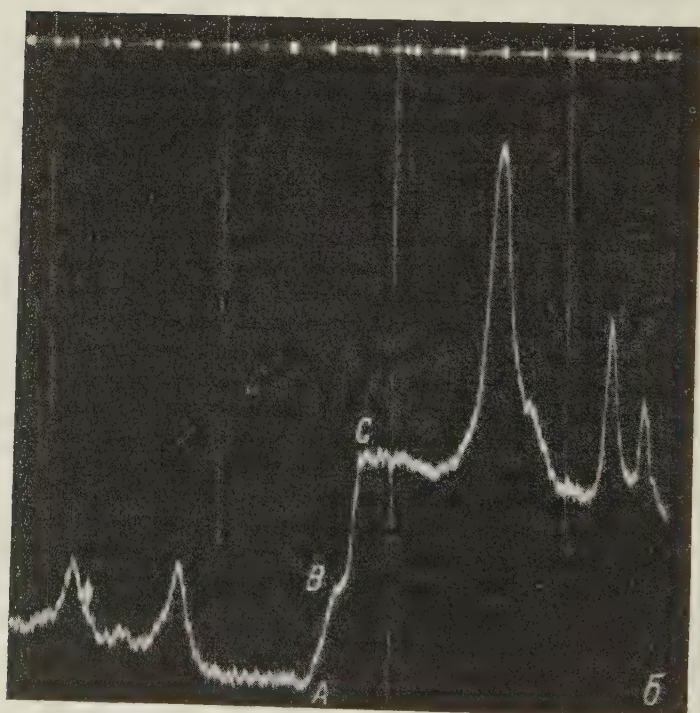
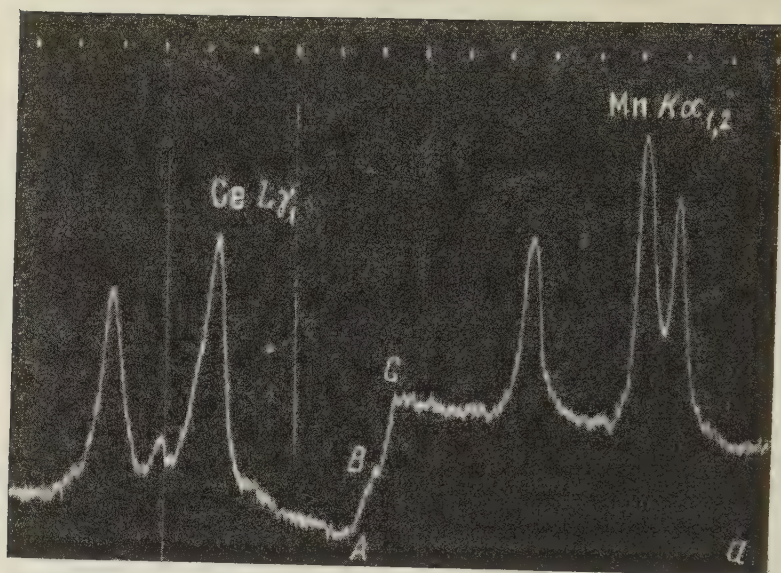


Рис. 1. *a* — K -край поглощения хрома в σ -фазе; *б* — K -край поглощения хрома в σ -фазе; AB — $4sp$ -полоса поглощения; BC — $3d$ -полоса поглощения

и σ -фазах. Расчеты проводились по всем микрофотограммам. Для каждого спектра поглощения строился график зависимости $-\lg S$, пропорционального коэффициенту поглощения рентгеновских лучей τ , от энергии поглощенного кванта E (в электрон-вольтах). Этот график давал возможность сразу выявить форму и определить положение K -края поглощения на шкале энергий. Во внимание принимались усредненные на графике края поглощения. Одновременно имелась возможность оценить погрешности опыта.

Были получены следующие результаты:

1. K -край поглощения хрома при переходе сплава из α - в σ -фазу смещается в сторону меньших энергий. Смещение точки перегиба $3d$ -полосы поглощения составляет $3,2 \pm 0,4$ эв. Середина $4sp$ -полосы поглощения при этом перемещается на 4,6 эв.

2. Полная ширина $3d$ -полосы поглощения Cr в α -фазе составляет 11,2 эв, а ширина $4sp$ -полосы — около 17 эв*. Переход в σ -фазу сопровождается уменьшением ширины этих полос соответственно до $7 \pm 0,8$ эв и $13 \pm 0,8$ эв.

Сопоставление приведенных опытных данных с результатами исследований эмиссионных $K\beta_5$ -полос Cr в α - и σ -фазах⁽²⁾ указывает на то, что между поведением спектров эмиссии и поглощения атомов Cr в одних и тех же фазах сплава имеется полное согласие. Это позволяет считать, что интерпретация спектров, данная автором в работе⁽²⁾, вполне удовлетворительна.

Если допустить, что при высокой температуре, отвечающей образованию σ -фазы, происходит переход нескольких электронов (в среднем на некоторое количество атомов в решетке сплава) от хрома к железу, то обнаруженное поведение эмиссионных $K\beta_5$ -полос⁽²⁾ и K -краев поглощения железа и хрома в α - и σ -фазах становится понятным. Переход электронов от хрома к железу должен сопровождаться понижением верхней границы заполненных $3d$ -состояний атомов хрома и повышением этой границы у железа. В таком случае энергия $K\beta_5$ -фотона хрома должна уменьшиться, а энергия $\text{Fe } K\beta_5$ -фотона должна увеличиться. Ширина заполненных $3d$ -состояний атомов хрома при этом должна уменьшиться, интенсивность $\text{Cr } K\beta_5$ -полосы должна понизиться. Наоборот, ширина и интенсивность $K\beta_5$ -полосы железа должны увеличиться. Что касается K -краев поглощения Fe и Cr , связанных с незаполненными $3d$ -состояниями соответствующих атомов, то указанный переход электронов должен привести к смещению $\text{Fe } K$ -края в сторону больших энергий, а $\text{Cr } K$ -края поглощения в сторону меньших энергий. Соответственно должны измениться и ширины краев поглощения обоих атомов. Одновременно может произойти компенсация атомных магнитных моментов и изменение электропроводности. Эксперимент полностью подтверждает все высказанные здесь положения.

Весьма вероятно, что переход электронов к атомам железа существенно изменяет взаимодействие железа и хрома, что, по-видимому, и вызывает коренное изменение структуры кристаллической решетки сплава — переход в σ -фазу.

Казахский государственный
сельскохозяйственный институт

Поступило
19 XI 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. А. Казанцев, Диссертация Харьковск. гос. унив. им. А. М. Горького, 1952.
² В. А. Казанцев, ДАН, 101, № 3 (1955). ³ P. Greenfield, P. A. Beck, Metals, 6, № 2, 253 (1954). ⁴ М. А. Блохин, Зав. лаб., 12, 1501 (1951).

* Без поправок за счет расширения при фокусировании от изогнутого кристалла.

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Р. Б. РОЗЕНБАУМ и О. М. ТОДЕС

СТЕСНЕННОЕ ПАДЕНИЕ ШАРА В ЦИЛИНДРИЧЕСКОЙ ТРУБКЕ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 28 III 1957)

Анализ задачи о свободном падении твердого шара в вязкой жидкости методами теории подобия приводит к выводу о том, что скорость стационарного падения определяется из универсальной зависимости вида

$$Re = f(Ar). \quad (1)$$

Здесь $Re = \frac{vd}{\nu}$ — критерий Рейнольдса; $Ar = \frac{gd^3}{\nu^2} \frac{\delta - \rho}{\rho}$ — критерий Архимеда; d — диаметр шара; δ — плотность шара; v — скорость его стационарного падения; ρ — плотность жидкости; $\nu = \mu/\rho$ — кинематическая вязкость жидкости; g — ускорение силы тяжести.

Вид зависимости (1) установлен экспериментально многочисленными опытами в очень широком интервале изменения критериев до значений $Ar \approx 10^8$. До наступления кризиса обтекания эта зависимость имеет вид плавной кривой⁽¹⁾. Для удобства расчетов целесообразно подобрать интерполяционную формулу, описывающую закон сопротивления во всей области при ламинарном и турбулентном обтекании вплоть до кризиса. Нами подобрана такая простая интерполяционная формула в виде

$$Re = \frac{Ar}{18 + 0,61 \sqrt{Ar}}. \quad (2)$$

Наибольшие отклонения экспериментальных точек от этой интерполяционной зависимости составляют $\sim 1,5\%$ в логарифмическом масштабе.

При малых значениях определяющего критерия Архимеда формула (2) принимает вид

$$Re = 1/18 Ar, \quad (3)$$

что соответствует закону сопротивления Стокса.

При больших значениях критерия Ar

$$Re = \frac{1}{0,61} \sqrt{Ar}, \quad (4)$$

что соответствует закону сопротивления Ньютона с коэффициентом сопротивления $\zeta = \frac{\pi}{3} \frac{Ar}{Re^2} = 0,39$.

При падении шарика по оси цилиндрической трубки диаметра D , неслишком большого по сравнению с диаметром шара, в задаче имеется второй определяющий критерий d/D , и закон сопротивления в критерияльной форме должен иметь вид

$$Re = F(Ar, d/D). \quad (5)$$

При $d/D \rightarrow 0$ зависимость (5) должна перейти в зависимость (1) для свободного падения. В противоположном предельном случае, при $d/D \rightarrow 1$, шар должен заклинить в трубке и $Re \rightarrow 0$. При промежуточных значениях d/D функция $F(Ar, d/D)$ должна быть установлена на опыте.

Однако экспериментальное определение функции от двух независимых переменных представляет большие трудности. Опыты нужно производить при различных комбинациях обоих определяющих параметров Ar и d/D , при наличии неплавного хода искомой зависимости или экстремумов всегда есть опасность пропустить эти детали. Кроме того, использование полученных экспериментальных результатов в виде таблиц с двумя входами или серии графиков требует двойного интерполирования и затрудняет практическое использование. Желательно для зависимости (5) подобрать столь же простую интерполяционную формулу, как формула (2) для зависимости (1). Для выяснения характера зависимости (5) нами был произведен предварительный качественный теоретический ее анализ.

1. При малых скоростях v движения шара или встречного обтекания жидкостью неподвижного шара сила сопротивления F определяется силами вязкости и равна

$$F = \mu S \overline{dv/dn}, \quad (6)$$

где $S = \pi d^2$ — площадь поверхности шара; $\overline{dv/dn}$ — средний градиент скорости жидкости у поверхности шара. При свободном падении $\overline{dv/dn} \approx v/d$, откуда вытекает закон Стокса. В противоположном случае сильно стесненного падения ($d/D \rightarrow 1$) $\overline{dv/dn} \approx v^*/l^*$, где v^* — скорость движения жидкости в кольцевом зазоре между шариком и трубкой; l^* — толщина этого зазора;

$$l^* = \frac{D-d}{2}, \quad v^* \approx v \frac{d}{2(D-d)}. \quad (7)$$

Отсюда при сильно стесненном движении

$$F = C_1 \pi d^2 \mu \frac{vd}{(D-d)^2}. \quad (8)$$

Приравнявая силу сопротивления F весу шарика в жидкости $\frac{\pi d^3}{6}(\delta - \rho)$ и учитывая, что $d \approx D$, можно привести равенство (8) к виду

$$Re = \text{const} \cdot Ar (1 - d/D)^2. \quad (9)$$

Сопоставляя (9) с (3), мы видим, что (9) отличается от (3) заменой критерия Архимеда Ar на новый критерий

$$Ar^* = Ar (1 - d/D)^2, \quad (10)$$

а также численными значениями констант. Поскольку при $d/D \rightarrow 0$ $Ar^* \rightarrow Ar$, то остается лишь различие в численных множителях. Распространяя этот вывод на случаи, промежуточные между сильно стесненным и свободным падением, мы можем ожидать, что во всей ламинарной области зависимость (5) должна иметь вид

$$Re = \frac{\varphi_1(d/D)}{18} Ar \left(1 - \frac{d}{D}\right)^2 = \frac{\varphi_1(d/D)}{18} Ar^*, \quad (11)$$

где $\varphi_1(d/D)$, в отличие от второго множителя $(1 - d/D)^2$, должна быть функцией, сравнительно медленно меняющейся с изменением степени стесненности d/D и стремящейся к 1 при $d/D \rightarrow 0$.

2. При больших скоростях движения F определяется главным образом силами инерции и по Ньютону

$$F \sim \frac{\rho v^2}{2} \frac{\pi d^2}{4}. \quad (1)$$

Заменяя в случае сильно стесненного движения с большой скоростью v на v^* согласно (7), можно привести (12) к виду

$$Re = \text{const} \cdot \sqrt{Ar (1 - d/L)^2}. \quad (2)$$

Сопоставляя (13) с (4), мы видим, что и в области турбулентного обтекания основное влияние стесненности падения проявляется в замене критерия Ar на Ar^* . Поэтому при промежуточных значениях d/D следует ожидать, что зависимость (5) должна иметь вид

$$Re = \frac{\varphi_2(d/D)}{0,61} Ar^*, \quad (3)$$

где поправочный множитель $\varphi_2(d/D)$ должен быть сравнительно медленно меняющейся функцией от d/D , которая при $d/D \rightarrow 0$ стремится к единице.

3. Положение переходной области между линейным и квадратичным законами сопротивления для свободного падения определяется величиной критерия $Re = vd/\nu$, характеризующего отношение сил инерции к силам вязкости. При сильно стесненном падении критерий Re следовало бы заменить на $Re^* = v^* l^*/\nu$. Однако из (7) следует, что $Re^* \approx Re$ и, следовательно, переходная область будет расположена при примерно тех же значениях Re и соответственных значениях Ar^* .

Приведенные выше соображения указывают, что в первом приближении зависимость (5) для стесненного падения должна совпадать с зависимостью для свободного падения, если в последней заменить Ar на Ar^* , т. е.

$$F(Ar, d/D) \cong f(Ar^*). \quad (4)$$

Задачей эксперимента должно явиться лишь уточнение этой зависимости и отыскание поправочного множителя к ней

$$F(Ar, d/D) = \varphi(Ar^*, d/D) f(Ar^*). \quad (5)$$

Этот поправочный множитель $\varphi(Ar^*, d/D)$ во всем интервале изменения параметров не должен заметно отличаться от единицы и в предельных случаях линейного и квадратичного законов сопротивления переходить во введенные выше функции $\varphi_1(d/D)$ и $\varphi_2(d/D)$, т. е.

$$\begin{aligned} \text{при } Ar^* < 1 \quad \varphi(Ar^*, d/D) &\rightarrow \varphi_1(d/D); \\ \text{при } Ar^* \gg 1 \quad \varphi(Ar^*, d/D) &\rightarrow \varphi_2(d/D). \end{aligned} \quad (6)$$

Для проверки этих выведенных нами теоретических положений одной из нас⁽²⁾ были проведены измерения скорости стесненного падения стальных шариков вдоль оси цилиндрических латунных трубок в жидкостях различной вязкости (масло, глицерин, вода и смеси последних). В этих опытах величина d/D изменялась от 0,099 до 0,892, критерий Ar от 0,4 до 10^8 и соответственно этому критерий Re варьировал от 10^{-3} до 10^4 . В одной из серий опытов прохождение шарика мимо двух меток, расположенных на фиксированном расстоянии вдоль трубки, измерялось с помощью специально сконструированных электромагнитных датчиков. В другой серии поверхности шариков покрывалась радиоактивными изотопами и прохождение шариков мимо двух меток регистрировалось с помощью счетчиков.

Результаты произведенных опытов (свыше 1000) показали справедливость предсказанных нами соотношений (15) и (16) и позволили определить поправочные множители φ_1 , φ_2 и φ .

В линейной области

$$\varphi_1(d/D) = 1 - 0,6 d/D; \quad (18)$$

в квадратичной области

$$\varphi_2(d/D) = 1 + 2,1 d/D (1 - d/D); \quad (19)$$

наконец, в промежуточной области для поправочного множителя φ была установлена интерполяционная формула

$$\varphi\left(\text{Ar}^*, \frac{d}{D}\right) = \frac{\varphi_1(d/D) + \varphi_2(d/D) \text{Ar}^{*0,4} / 100 (d/D)^3}{1 + \text{Ar}^{*0,4} / 100 (d/D)^3}. \quad (20)$$

Формулы (16) и (20) с достаточной степенью точности описывают результаты всех проведенных нами экспериментов. Среднее отклонение не превышает 5-10%. Данные, полученные в работах других исследователей (^{1,3}) для сравнительно узких интервалов изменения определяющих критериев Ar и d/D , также хорошо укладываются в эти зависимости.

Из (16), (18) и (3) следует, что при падении шарика в сильно вязкой жидкости ($\text{Ar}^* < 1$) скорость стесненного падения равна

$$v = \frac{gD^2(\delta - \rho)}{18\mu} \left(\frac{d}{D}\right)^2 \left(1 - \frac{d}{D}\right)^2 \left(1 - 0,6 \frac{d}{D}\right). \quad (21)$$

При $d/D \rightarrow 0$ $v \rightarrow 0$, т. е. очень маленький шарик падает очень медленно вследствие малого веса. С другой стороны, при $d/D \rightarrow 1$ опять $v \rightarrow 0$. Следовательно, в трубке постоянного диаметра $D = \text{const}$ скорость стесненного падения имеет максимум при некотором промежуточном значении d/D . Определение максимума функции (21) дает

$$(d/D)_m \simeq 0,45, \quad v_{\max} = 0,00092 gD^2(\delta - \rho)/\mu. \quad (22)$$

Аналогичный расчет при падении шарика в маловязкой жидкости ($\text{Ar}^* \gg 1$) дает

$$(d/D)_m \simeq 0,39, \quad v_{\max} = 0,936 \sqrt{gD(\delta - \rho)/\rho}. \quad (23)$$

Соотношения (22) и (23) также подтвердились на опыте.

Соотношения (21) и (22) позволяют расширить область применения шариковых вискозиметров для измерения на случай высоковязких жидкостей. Используя стесненное падение, можно значительно сократить габариты этих вискозиметров и сократить продолжительность измерения.

Ленинградский
горный институт]

Поступило
27 III 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ П. В. Лященко, Гравитационные методы обогащения, 1940. ² Р. Б. Розенбаум, Диссертация, Л., 1955. ³ Н. Д. Arnold, Phil. Mag., 6, 22, 755 (1911).

В. Ф. АБРОСЕНКОВА, Г. И. ЛОГГИНОВ и академик П. А. РЕБИНДЕР

СВЯЗЫВАНИЕ ИЗВЕСТИ В ГИДРОСИЛИКАТ КАЛЬЦИЯ ПРИ НОРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

Принято считать, что образование гидросиликата кальция при взаимодействии извести с кремнеземом в водной среде может осуществляться при твердении известково-кремнеземистых вяжущих строительных материалов только в условиях гидротермальной обработки в автоклавах при температурах порядка 170° . Считалось, что этот процесс при обычных температурах не идет, т. е. не проявляется в заметном повышении прочности сформованного изделия.

Изучению этих процессов было посвящено достаточно много работ, обосновывающих технологические схемы производства силикатного кирпича, черепицы и ряда строительных изделий ⁽¹⁾. Однако некоторые строительные изделия, как, например, стеновые блоки, получающие все более широкое применение в малоэтажном строительстве, не требуют той высокой прочности, которая может быть достигнута автоклавной обработкой.

С другой стороны, наши работы по развитию физико-химических основ технологии производства стеновых блоков ⁽²⁾ дают основание полагать, что наряду с гидратационным твердением ^(3,4) известково-песчаного вяжущего постепенно развивается связывание гидроокиси кальция в поверхностных слоях зерен песка. Чем более развитой оказывалась поверхность зерен песка и чем сильнее она активизировалась в процессе совместного измельчения с известью, тем большее количество извести связывалось в гидросиликат кальция.

С помощью радиоактивного изотопа Ca^{45} , применявшегося в виде гидроокиси $\text{Ca}^{45}(\text{OH})_2$, было установлено на грубодисперсных песках, что количество связанного кальция пропорционально удельной поверхности песка ⁽⁵⁾. На первой стадии связывание кальция носит характер необратимой адсорбции, переходящей в поверхностную химическую реакцию.

В данной работе тем же методом была изучена кинетика длительного связывания кальция песком с более развитыми удельными поверхностями (до $2,9 \text{ м}^2/\text{г}$) из насыщенного раствора. С этой целью была разработана методика определения связанного кальция, исключающая влияние углекислого газа из воды или из воздуха. Количество связанного кальция определялось по разности активностей исходного раствора гидроокиси кальция и того же раствора после взаимодействия извести с песком в течение заданного времени.

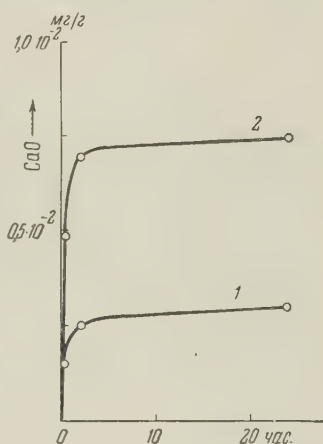


Рис. 1. Кинетика связывания окиси кальция песком: 1 — немолотым, с удельной поверхностью $150 \text{ см}^2/\text{г}$, 2 — молотым, с удельной поверхностью $500 \text{ см}^2/\text{г}$.

В соответствии с характером кинетических кривых на рис. 1 процесс связывания извести в гидросиликат кальция при комнатной температуре состоит из двух этапов: необратимого связывания в поверхностном слое зерен песка за первые сутки и дальнейшего диффузионного процесса, протекающего с постоянной скоростью.

Действительно, если рассчитать площадь, соответствующую мономолекулярному покрытию гидросиликата кальция для перехода к постоянству скорости связывания, то количество извести, связанной 1 м² поверхности зерен песка, в таком покрытии оказывается постоянным (табл. 1). Этот расчет приводит к $S_0 = 6 \text{ \AA}^2/\text{ион Са}$. Последующая стадия взаимодействия извести с песком носит характер диффузионного процесса.

Таблица 1

Удельная поверхность S , м ² /г	Количество СаО, связанной при полном покрытии a , мг/г	Адсорбция $a/S = \Gamma$ мг/м ²
0,015	0,025	1,6
0,05	0,07	1,4
0,15	0,25	1,6
0,7	1,0	1,4
2,9	4,5	1,5

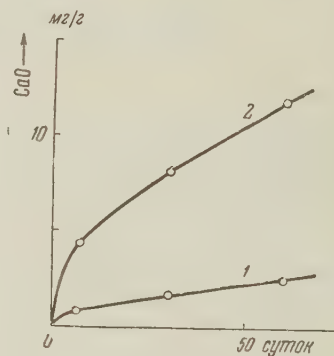


Рис. 2. Кинетика связывания окиси кальция тонкомолотым песком с удельной поверхностью: 1 — 0,7 м²/г, 2 — 2,9 м²/г

При введении в состав вяжущего тонкоизмельченного песка, активизированного в процессе совместного помола извести с песком, прочность изделий, приготовленных на этом вяжущем с песчаным (немолотым) наполнителем, во времени непрерывно нарастает. Нарастание прочности этих изделий в естественных условиях обуславливается одновременными протекающими процессами связывания извести в гидросиликат кальция кремнеземом и в карбонат кальция углекислотой. Указанные процессы протекают весьма медленно, так как в основе того и другого лежит диффузионный процесс.

Так, в пустотелых (щелевых) блоках размерами 390×190×190 мм, приготовленных на известково-песчаном вяжущем составе 1 : 1 из негашеной

Таблица 2

Состав шихты, %				Предел прочности, кг/см ²					
вяжущее		немолотый песок	вода затворения	7 суток	1 мес.	3 мес.	6 мес.	1 год	2 года
известь	песок								
12,5	12,5	75	7,5	20	28	—	—	49	—
		(крупный)							
10	10	80	8	12	20	28	36	—	48
		(средний, зернистый)							

извести, размолотой совместно с песком до действующей удельной поверхности 1,25 м²/г прочность на сжатие непрерывно растет. Во всех случаях в воду затворения вводились в небольших количествах (0,2—0,4 % к известной добавке пластификаторов-замедлителей гидратационного твердения (табл. 3).

Для данных табл. 2 взяты средние значения из многих партий блоков, приготовленных по технологии, разработанной совместно с Всесоюзным научно-исследовательским институтом новых проблем тонкого измельчения строительных материалов на базе вибропомола (ВНИИТИСМ).

Есть достаточное основание считать, что карбонизация гидроокиси кальция протекает значительно медленнее, чем ее силикатирование. В частности, это подтверждается данными рентгеноструктурного анализа: при обычном хранении на рентгенограмме появляется характерная для моногидросиликата кальция линия, соответствующая межплоскостному расстоянию в $3,01 \text{ \AA}$ только спустя 2 года хранения, тогда как линии, отвечающие карбонату кальция, отсутствуют.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
6 IV 1957

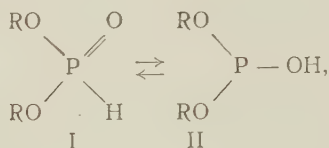
ЦИТИРОВАНАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ П. П. Будников, Л. Г. Гулинова, Колл. журн., № 3, 195 (1937); Ю. М. Утт, Л. И. Рашкович, Сборн. тр. РОСНИИМС, № 10 (1956). ² Г. И. Логгинов, Н. Е. Левина, В. Ф. Абросенкова, Информационные сообщения ВНИИТИСМ, № 6 (1956). ³ Б. В. Осин, Негашенная известь, 1954. ⁴ Г. И. Логгинов, П. А. Ребиндер, В. П. Сухова, ДАН, 99, № 4 (1954). ⁵ Г. И. Логгинов, Тр. совещ. по применению вибропомола в промышленности строительных материалов, 1957. ⁶ R. H. Bogue, Magazine of Concrete Research, December, № 14, 90 (1953); I. F. McMurdie, E. P. Flint, J. Res. Nat. Bur. Stand., 31, 225 (1943).

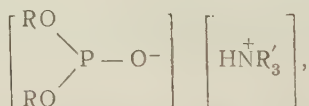
Член-корреспондент АН СССР М. И. КАБАЧНИК и Ю. М. ПОЛИКАРПОВ

О ТАУТОМЕРИИ ДИФЕНИЛФОСФИТА

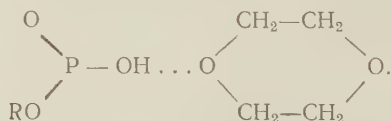
Таутомерия диалкилфосфитов



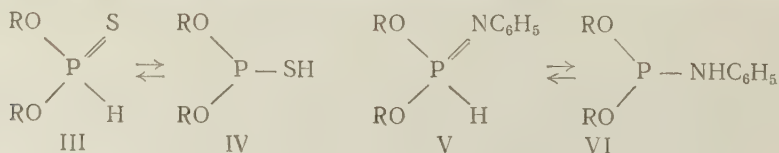
открытая А. Е. Арбузовым ⁽¹⁾ и Милобездским ⁽²⁾, была предметом многочисленных исследований. На основании изучения химических свойств данных спектроскопии и рефрактометрии можно считать установленным, что положение равновесия этой таутомерной системы в сильной степени смещено в сторону формы I. Диалкилфосфиты в свободном состоянии не обнаруживают свойств, характерных для соединений трехвалентного фосфора, в частности, не вступают в реакции присоединения по свободной электронной паре атома фосфора формы II. В растворах диалкилфосфиты также не проявляют способности к реакциям присоединения, за исключением сильно основных сред, таких, как третичные амины. В этих растворах, наряду с недиссоциированными молекулами диалкилфосфитов, содержатся соли



анион которых легко присоединяет серу ⁽³⁾, фенилазид ⁽⁴⁾. М. И. Кабачник и Е. И. Голубева ⁽⁵⁾ показали, что диалкилфосфиты сравнительно легко присоединяют серу и в среде диоксана, в котором форма II может быть стабилизирована прочной водородной связью



Все эти данные говорят о том, что равновесие диалкилфосфитов смещено в сторону формы I, и необходимо действие определенных внешних факторов, чтобы система могла проявить свойства соединения трехвалентного фосфора. Если исходить из представлений, развитых одним из нас ⁽⁶⁾, и рассматривать таутомерное равновесие диалкилфосфитов как кислотно-основное

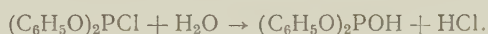


протолитическое равновесие, смещенное в сторону менее кислой формы I, то при переходе к аналогам диалкилфосфитов можно, изменяя соответствующим образом строение молекулы, изменять соотношение констант кислотности форм и тем самым получать системы с различным положением таутомерного равновесия. Так, равновесие диалкилтиофосфитов, как показали М. И. Кабачник и Т. А. Мاستрюкова (7), сильно смещено в сторону формы III, причем есть основания полагать, что оно смещено еще в большей степени, чем у диалкилфосфитов; а таутомерное равновесие диалкиланилидофосфитов, изученных М. И. Кабачником и В. А. Гиляровым (8), смещено уже в сторону формы VI. Такое различие таутомерных отношений объясняется уменьшением ионизируемости связей в ряду: $\text{SH} > \text{OH} > \text{NH}$. В приведенных двух примерах изменение положения таутомерного равновесия достигалось весьма существенным изменением состава диадных систем.

Мы поставили своей задачей найти подобного рода эффект при сохранении характерной для диалкилфосфитов диадной системы связей $\text{H} - \text{P} = \text{O}$. Этого можно было ожидать при замене алкоксигрупп диалкилфосфитов на более электрофильные группы, влияние которых повысило бы кислотные свойства формы I. В качестве примера был избран дифенилфосфит. При справедливости приведенных выше рассуждений, дифенилфосфит, в отличие от диалкилфосфитов, должен характеризоваться типичными реакциями присоединения по неподеленной паре электронов трехвалентного фосфора.

В литературе есть два указания на синтез дифенилфосфита (9, 10). Химические свойства дифенилфосфита не изучались.

Мы получили дифенилфосфит с количественным выходом осторожным омылением дифенилхлорфосфита в эфире эквивалентным количеством воды с последующим удалением в вакууме хлористого водорода и растворителя:

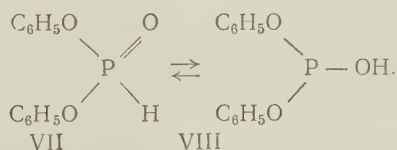


Т. кип. $100-101^\circ$ при $3 \cdot 10^{-4}$ мм, n_D^{20} 1,5590, d_4^{20} 1,2318, MR_D найдено 61,37.

Найдено %: С 61,39, 61,53; Н 4,65, 4,47; Р 13,20, 12,97
 $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{P}$. Вычислено %: С 61,54; Н 4,73; Р 13,23

В инфракрасном спектре дифенилфосфита наблюдаются четкие полосы поглощения, указывающие на наличие в молекуле связей $\text{P}-\text{H}$ (2420 см^{-1}) и $\text{P}=\text{O}$ (1280 см^{-1}); в области, характерной для гидроксильной группы, заметного поглощения не обнаружено (рис. 1). Таким образом, данные спектроскопии говорят в пользу структуры дифенилфосфита с пятивалентным атомом фосфора; к тому же выводу приводит сравнение найденной молекулярной рефракции (61,37) с величинами, вычисленными для каждой из структур в отдельности (MR_D вычислено для VII 61,46, для VIII 63,37).

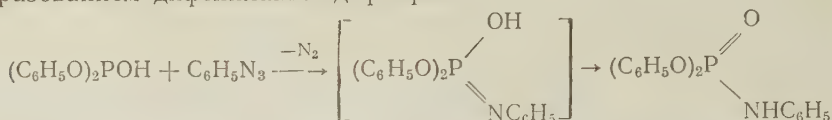
Однако химические свойства дифенилфосфита со всей определенностью свидетельствуют о наличии формы VIII в заметном количестве в равновесии с формой VII:



Мы нашли, что дифенилфосфит вступает в следующие характерные реакции присоединения по свободной электронной паре трехвалентного фосфора.

Присоединение фенилазида. Известно, что триалкил- и триарилфосфины присоединяют фенилазид с образованием фосфинимидов. М. И. Кабачник и В. А. Гиляров эту реакцию распространили на полные эфиры кислот трехвалентного фосфора; диалкилфосфиты с фенилазидом не реагируют (12).

Мы нашли, что дифенилфосфит уже на холоду реагирует с фенилазидом с образованием дифениланилидофосфата:



Смесь эквимольных количеств дифенилфосфита и фенилазида была оставлена в запаянной ампуле в темноте при комнатной температуре на 4 мес. Выход дифениланилидофосфата 25%, т. пл. 128—129° (из водного спирта), смешанная проба с веществом заведомого строения, полученным

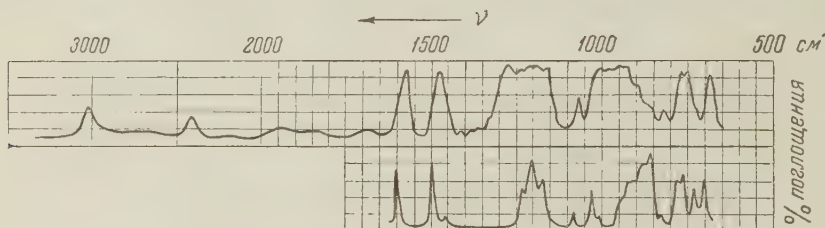
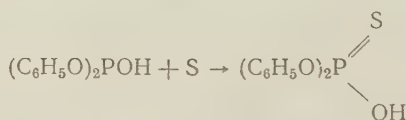


Рис. 1. Инфракрасный спектр дифенилфосфита (внизу для сравнения приведен спектр трифенилфосфита ⁽¹¹⁾)

из дифенилхлорфосфата и анилина, плавилась без депрессии. По литературным данным ⁽¹³⁾, т. пл. 129—130°. При нагревании реакция проходит гораздо быстрее и с большим выходом (при 100° за 3 часа — 50%).

Присоединение серы. Диалкилфосфиты без растворителя-основания серу не присоединяют. В отличие от них, дифенилфосфит реагирует с серой при нагревании эквимольных количеств реагентов без растворителя:



При 120° за 6 час. вступает в реакцию 77% серы. Дифенилтиофосфат вместе с непрореагировавшим дифенилфосфитом выделен обработкой эфирного раствора реакционной смеси водной щелочью и последующим подкислением соляной кислотой. Дифенилтиофосфат охарактеризован в виде циклогексаммониевой соли — бесцветные иглы (из водного спирта), выход 26% (в расчете на вошедшую в реакцию серу), т. пл. 127—129°. По литературным данным ⁽¹⁴⁾, т. пл. 127—128°.

Найдено %: С 59,29, 59,37; Н 6,63, 6,76; Р 8,45, 8,42;

С 8,58, 8,38; N 3,76, 3,73;

C₁₆H₂₄O₃PSN. Вычислено %: С 59,16; Н 6,62; Р 8,48;

С 8,76; N 3,83

Присоединение серы в указанных условиях сопровождается выделением сероводорода, и наряду с дифенилтиофосфатом из реакционной смеси выделен в значительном количестве трифенилтиофосфат.

Присоединение хлористой меди. Реакция с одногалогенидными солями меди, приводящая к образованию кристаллических комплексов, была предложена А. Е. Арбузовым ⁽¹⁾ в качестве характерной для соединений трехвалентного фосфора. Именно на основании отсутствия этой реакции у диалкилфосфитов А. Е. Арбузов сделал вывод о пятивалентности атома фосфора в последних.

Нами найдено, что хлористая медь растворяется в дифенилфосфите с образованием кристаллического комплекса состава (C₆H₅O)₂ PON · CuCl.

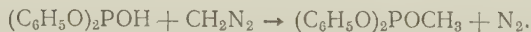
После непродолжительного нагревания эквимольных количеств реагентов, растворения реакционной смеси в эфире и удаления большого остатка

за непрореагировавшей хлористой меди комплекс был осажден метиловым спиртом и пересажден из диоксана петролевым эфиром. Белый порошок, при нагревании до $\sim 120^\circ$ разлагается.

Найдено %: С 43,27, 43,52; Н 3,22, 3,19; Cl 10,67, 10,87;
Зола 44,61, 44,88

$C_{12}H_{11}O_3PCuCl$. Вычислено %: С 43,26; Н 3,33; Cl 10,64;
Зола 45,17

Реакция дифенилфосфита с диазометаном. В отличие от диалкилфосфитов, дифенилфосфит, обладая более кислыми свойствами, реагирует с диазометаном в эфирном растворе с выделением азота:



После удаления избытка диазометана с растворителем и фракционирования в вакууме выделен дифенилметилфосфит. Выход 58%, т. кип. $101-103^\circ/2$ мм, n_D^{20} 1,5575, d_4^{20} 1,1663, MR_D найдено 68, 56, вычислено 68, 10. По литературным данным (¹⁵), т. кип. $165,5-166,5^\circ/12$ мм, n_D^{23} 1,5528, d_4^{23} 1,1644.

Найдено %: С 62,88, 62,82; Н 5,36, 5,35; Р 12,11, 12,11
 $C_{13}H_{13}O_3P$. Вычислено %: С 62,90; Н 5,28; Р 12,48

Полученный дифенилметилфосфит растворяет с разогреванием хлористую медь; после двукратного пересаждения из эфира метиловым спиртом почти с количественным выходом выделен комплекс $(C_6H_5O)_2POCH_3 \cdot CuCl$ — очень вязкий прозрачный бесцветный сироп, закристаллизовать который не удалось

Найдено %: С 45,57, 45,44; Н 3,77, 3,74; Cl 10,20, 10,38;
Зола 43,00, 42,84

$C_{13}H_{13}O_3PCuCl$. Вычислено %: С 44,97; Н 3,77; Cl 10,21;
Зола 43,35

Присоединение диазометана с образованием полного эфира фосфористой кислоты можно рассматривать как еще одно доказательство (в меру строгости критерия Арндта (¹⁶)) наличия в равновесной системе дифенилфосфита — таутомерной формы с трехвалентным атомом фосфора. При этом, в отличие от предыдущих реакций присоединения по свободной электронной паре фосфора, эта форма обнаружена реакцией по гидроксильной группе.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
22 III 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Е. Арбузов, О строении фосфористой кислоты и ее производных, Диссертация, СПб, 1905, Избр. тр., Изд. АН СССР, 1952, стр. 41; А. Е. Арбузов, Тр. сессии АН СССР по органической химии, 1939. ² Т. Milobendzki, Ber., 45, 298 (1912). ³ А. Е. Арбузов, Сборн. реф. 6 Менделеевского съезда, ч. II, Харьков, 1932, стр. 124; O. Foss, Acta Chem. Scand., 1, 12 (1947). ⁴ В. А. Гиляров, Тр. Конфер. по химии и применению фосфорорганических соединений, Казань, 1955, Изд. АН СССР, 1957, стр. 275. ⁵ М. И. Кабачник, Е. И. Голубева, ДАН, 105, 1258 (1955). ⁶ М. И. Кабачник, ДАН, 83, 407 (1952); 83, 859 (1952). ⁷ М. И. Кабачник, Т. А. Мاستрюкова, Изв. АН СССР, ОХН, 1953, 163. ⁸ М. И. Кабачник, В. А. Гиляров, ДАН, 96, 991 (1954). ⁹ E. Noack, Lieb. Ann., 218, 92 (1883). ¹⁰ Т. Milobendzki, K. Szulgin, Chemik Polski, 15, 66 (1917). ¹¹ L. Beliamy, L. Vescher, J. Chem. Soc., 1952, 475. ¹² М. И. Кабачник, В. А. Гиляров, ДАН, 106, 473 (1956); Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 790. ¹³ L. Audrieth, A. Toy, J. Am. Chem. Soc., 64, 1337 (1942). ¹⁴ J. Lesocq, Q. Todd, J. Chem. Soc., 1954, 2381. ¹⁵ А. Е. Арбузов, Л. В. Нестеров, Изв. АН СССР, ОХН, 1954, 427. ¹⁶ F. Arndt, Rev. Fac. Sci. Univ. Istanbul, 1, № 4, 1 (1936).

В. А. КРОПАЧЕВ, Б. А. ДОЛГОПЛОСК и Н. И. НИКОЛАЕВ

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ И СТРУКТУРА ЦЕПИ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИВИНИЛА ЛИТИЙБУТИЛОМ

(Представлено академиком В. А. Каргиным 27 II 1957)

В ряде работ (¹⁻³) было установлено, что структура цепи при каталитической полимеризации моноолефинов и диенов в значительной степени определяется природой каталитического комплекса, участвующего в процессе полимеризации. Тем самым было показано, что начальный каталитический комплекс имеет непосредственное отношение к каждому элементарному акту роста цепи.

Получение литийорганических соединений в изолированном чистом виде сопряжено с большими экспериментальными трудностями. Наряду с образованием металлоорганических соединений не исключена возможность образования сложной смеси продуктов их окисления. Для выяснения влияния указанных продуктов окисления на структуру цепи при полимеризации бутадиена представлялось целесообразным исследовать влияние кислорода.

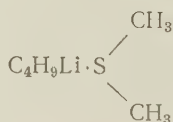
В результате проведенного исследования нами было установлено, что при полимеризации дивинила литийорганическими соединениями, введение в систему сравнительно небольших количеств кислорода приводит к существенному увеличению числа звеньев 1,2 в полибутадиене за счет уменьшения звеньев 1,4. Аналогичное влияние на структуру полимерной цепи оказывают добавки спирта и фенола (табл. 1).

Полученные данные представляют принципиальный интерес в том отношении, что они указывают на необходимость предохранения системы от попадания кислорода при постановке задачи синтеза полимеров дивинила с максимальным содержанием звеньев 1,4 в цепи. Влияние кислорода на структуру полибутадиена, по-видимому, обусловлено образованием кислородсодержащих продуктов, образующих комплексы с литийорганическими соединениями.

Аналогичный эффект оказывают диалкилмоносульфиды, влияние которых было нами подробно исследовано. Было изучено влияние добавок диметил-, дипропил- и диизопропилсульфидов на структуру цепи полибутадиена при полимеризации в отсутствие кислорода.

Экспериментальные данные, полученные при полимеризации бутадиена литийбутилом в присутствии диалкилсульфидов показали, что они существенно увеличивают содержание звеньев 1,2 в цепи. В случае диметилсульфида содержание звеньев 1,2 повышается с 12 до 68% (табл. 2).

Из этих данных видно, что влияние диалкилсульфида уменьшается с увеличением алкильного радикала. Ранее (⁴) на примере литийбутила мы показали способность литийорганических соединений к образованию комплексов с диметилсульфидом. Выпавший нерастворимый комплекс имел состав



В общем виде такие соединения можно записать как $RMe \cdot S \begin{matrix} R' \\ R'' \end{matrix}$, где Me — щелочной металл, а R, R¹ и R'' — алкильные радикалы. Хотя в процессе

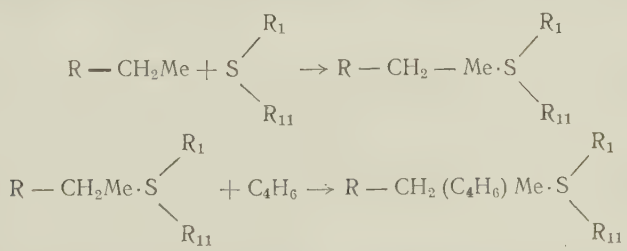
Таблица 1

Полимеризация дивинила литийбутилом при 50° в растворе петролейного эфира в присутствии добавок кислорода, спирта и фенола

№ опыта	Наименование добавки	Концентрация литий-бутила	Концентрация добавки	% звеньев 1,2 в полибутадиене
		мол. % к мономеру		
1	Без добавки	0,040	—	12
2		0,055	—	11
3		0,056	—	10
4		0,060	—	10
1	Кислород	0,050	0,018	32
2		0,050	0,037	21
3		0,057	0,037	43
4		0,057	0,037	33
5		0,060	0,011	26
6		0,130	0,011	29
1	Бензилат лития*	1,36	5,30	39
2		1,36	5,30	37
1	Фенолят лития*	0,15	5,79	35
2		0,15	5,79	33

* Указывается бензилат и фенолят, так как реакция бутиллития с гидроксилсодержащими добавками приводит к образованию этих веществ еще до введения в систему мономера.

(⁵) о процессе полимеризации, как последовательном металлоорганическом синтезе. Для данного случая эта схема может быть представлена следующим образом:



В связи с тем, что комплексообразующая добавка непосредственно связана с металлом металлоорганического соединения, она оказывает влияние на характер связи углерод-металл в течение всего процесса формирования цепи и тем самым оказывает влияние на структуру полимера.

Институт высокомолекулярных соединений Академии наук СССР

Поступило 29 I 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ A. Morton, Ind. and Eng. Chem., **42**, 1488 (1950); J. Am. Chem. Soc., **69**, 1675 (1947). ² K. Ziegler, E. Holzkamp, A. Breil, H. Martin, Angew. Chem., **67**, 541 (1955). ³ G. Natta, Makromol. Chem., **16**, 213 (1955). ⁴ Б. А. Долго-ялоск, В. А. Кропачев, Н. И. Николаев, ДАН, **110**, 789 (1956). ⁵ K. Ziegler et al., Lieb. Ann., **473**, 57 (1928).

Таблица 2

Полимеризация дивинила литийбутилом при 50° с добавками диалкилсульфидов в растворе петролейного эфира

№ опыта	Наименование добавки	Концентрация литий- бутила	Концентрация добавки	1,2 в полибутадиене %, звеньев
		мол. % к мономеру		
1	Без добавки	0,040	—	12
2		0,060	—	10
3		0,30	—	11
4		0,30	—	12
1	Диметил- сульфид	0,14	61,74	62
2		0,19	82,0	68
1	Дипропил- сульфид	0,66	0,202	29
2		0,22	2,49	31
1	Диизопро- пилсуль- фид	0,28	57,3	28
		0,28	57,3	25

полимеризации, вероятно, могут участвовать комплексы и более сложного состава, чем выделенный нами, влияние комплексообразующих добавок на структуру цепи можно представить исходя из представлений Циглера

Ник. А. НЕСМЕЯНОВ и О. А. РЕУТОВ

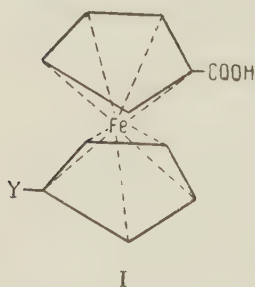
ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА СИЛУ ФЕРРОЦЕНКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 1 III 1957)

Как известно, в реакциях замещения ферроцен проявляет свойства ароматического соединения (¹⁻⁸). В настоящей работе мы освещаем основной вопрос о передаче взаимного влияния заместителей через ядро ферроцена.

Нами были получены ферроценкарбоновые кислоты общей формулы ($Y = -C_2H_5, -C_4H_9, -H, -COOCH_3, -COC_3H_7, -COCH_3$) и измерены константы их диссоциации.

Ацетилферроценкарбоновая кислота получена по Фриделю — Крафту из метилового эфира ферроценкарбоновой кислоты с последующим омылением образующегося продукта. Положение заместителей в этом соединении доказано окислением его в описанную Вудвордом ферроцендикарбоновую кислоту, карбоксильные группы которой расположены в разных циклах, что было установлено различными путями (^{4, 9, 10}). Этилферроценкарбоновая кислота получена восстановлением по Клеменсену ацетилферроценкарбоновой кислоты и, следовательно, имеет такое же расположение заместителей групп. Бутирилферроценкарбоновая кислота получена по Фриделю — Крафту, и ее восстановлением получена бутилферроценкарбоновая кислота*. Инфракрасный спектр метилового эфира первой из этих кислот (отсутствуют частоты 1000 и 1107 cm^{-1} , характерные для незамещенного цикла), а также самый метод получения (подобный таковому для диацетилферроцена и для ацетилферроценкарбоновой кислоты) свидетельствуют



о том, что заместители находятся в разных циклах. Монометилловый эфир ферроцендикарбоновой кислоты получен из диметилового эфира этой кислоты неполным его гидролизом.

Константы диссоциации полученных нами кислот, а также ферроценкарбоновой, масляной и бензойной приведены в табл. 1.

Сравнение констант диссоциации ферроценкарбоновых кислот показывает, что введение алкилов в незамещенный цикл ферроценкарбоновой кислоты понижает константу диссоциации, а введение отрицательного заместителя повышает ее. Так, ацетил-

ферроценкарбоновая кислота в 2,4 раза сильнее ферроценкарбоновой кислоты и в 3,3 раза сильнее этилферроценкарбоновой кислоты.

В ряду бензола *n*-ацетилбензойная кислота в 4,2 раза сильнее бензойной кислоты (¹¹), а *n*-карбометоксибензойная кислота в 3,8 раза сильнее последней (в 50 %-м по объему этаноле) (¹²). Таким образом влияние заместителей на константу диссоциации ферроценкарбоновой кислоты из другого цикла молекулы вполне сравнимо с влиянием тех же заместителей на константу диссоциации бензойной кислоты из *n*-положения.

* Синтез бутирил- и бутилферроценкарбоновых кислот, а также определение констант их диссоциации проведены совместно с Г. Н. Лапшиным.

Тот факт, что влияние заместителей из одного цикла ферроцена передается в другой его цикл, подтверждается и проведенным нами сульфированием ферроцена в присутствии эквимольного количества ферроценкарбоновой кислоты (конкурирующее сульфирование). При этом ферроценкарбоновая кислота не изменяется, а ферроцен почти нацело сульфировается. В более жестких условиях ферроценкарбоновая кислота была нами просульфирована. Таким образом карбоксильная группа оказывает пассивирующее действие на незамещенный цикл молекулы.

Следует отметить, что все хорошо изученные до настоящего времени системы, эффективно передающие взаимное влияние, имеют непрерывную цепь углеродных атомов. Молекула ферроцена принципиально отличается тем, что в ней одним из звеньев проводящей системы является атом железа.

Получение ацетилферроценкарбоновой кислоты. В смесь 5,0 г (0,037 мол.) хлористого алюминия, 2,35 г (0,030 мол.) хлористого ацетила и 30 мл CCl_4 при охлаждении до $+10^\circ$ добавлен в течение

Т а б л и ц а 1

Кислота	68% CH_3OH , 20°	
	$K_d \cdot 10^6$	pK_d
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	0,30	6,52
$\text{C}_6\text{H}_7-\text{C}_5\text{H}_4-\text{Fe}-\text{C}_5\text{H}_4-\text{COOH}$	0,31	6,50
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_5\text{H}_4-\text{Fe}-\text{C}_5\text{H}_4-\text{COOH}$	0,37	6,43
$\text{H}-\text{C}_5\text{H}_4-\text{Fe}-\text{C}_5\text{H}_4-\text{COOH}$	0,51	6,29
$\text{CH}_3\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Fe}-\text{C}_5\text{H}_4-\text{COOH}$	0,83	6,08
$\text{C}_6\text{H}_7\text{OC}-\text{C}_5\text{H}_4-\text{Fe}-\text{C}_5\text{H}_4-\text{COOH}$	1,13	5,95
$\text{CH}_3\text{OC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Fe}-\text{C}_5\text{H}_4-\text{COOH}$	1,25	5,91
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{COOH}$	1,17	5,93

15 мин. раствор 5 г (0,0205 мол.) метилового эфира ферроценкарбоновой кислоты. После часового стояния при периодическом перемешивании смесь была обработана ледяной водой. Полученное после удаления растворителя вещество перекристаллизировано из метанола; выход 3,2 г (58% теории). Метилвый эфир ацетилферроценкарбоновой кислоты после двукратной перекристаллизации из лигроина плавится при $92,5-94,5^\circ$.

Найдено %: С 58,78; 58,69; Н 5,05; 5,02; Fe 19,46; 19,43
 $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{FeO}_3$. Вычислено %: С 58,77; Н 4,94; Fe 19,52

Метилвый эфир ацетилферроценкарбоновой кислоты был омылен нагреванием с 20% NaOH . Ацетилферроценкарбоновая кислота после двукратной перекристаллизации из бензола имеет т. пл. $153-155^\circ$.

Найдено %: С 57,74; 57,58; Н 4,47; 4,33; Fe 20,34; 20,15
 $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{FeO}_3$. Вычислено %: С 57,38; Н 4,45; Fe 20,52

Получение этилферроценкарбоновой кислоты. Взвесь 7 г ацетилферроценкарбоновой кислоты в 50 мл уксусной кислоты прилита к амальгамированному цинку (приготовленному из 20 г порошкообразного цинка и 1,5 г сулемы). К смеси добавлено 20 мл соляной кислоты при помешивании и через полтора часа — еще столько же. Смесь нагрета при 70° в течение часа, разбавлена двойным объемом воды; выпавший осадок отфильтрован, многократно экстрагирован горячим хлороформом; растворитель отогнан в вакууме. Выход 4,9 г (70% теории). После перекристаллизации из лигроина и этанола т. пл. $75,5-77,5^\circ$.

Найдено %: С 60,58; 60,44; Н 5,27; 5,48; Fe 21,89; 21,77
 $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{FeO}_2$. Вычислено %: С 60,50; Н 5,47; Fe 21,64

Получение бутирилферроценкарбоновой кислоты. Метилловый эфир бутирилферроценкарбоновой кислоты получен тем же методом, что и метилловый эфир диацетилферроценкарбоновой кислоты с выходом 45%; т. пл. 54,5—55,5°.

Найдено %: С 61,86; 61,75; Н 5,90; 5,89; Fe 17,63; 17,51
C₁₆O₁₈FeO₃. Вычислено %: С 61,21; Н 5,81; Fe 17,89

Омылением этого эфира получена бутирилферроценкарбоновая кислота. После перекристаллизации из CCl₄ и метанола т. пл. 114—115°.

Найдено %: С 60,36; 60,14; Н 5,52; 5,38; Fe 17,71; 17,50
C₁₅H₁₈FeO₃. Вычислено %: С 60,01; Н 5,37; Fe 17,61

Получение бутилферроценкарбоновой кислоты. Бутилферроценкарбоновая кислота получена тем же способом, что и этилферроценкарбоновая кислота. Перекристаллизована из лигроина и метанола. Выход 74%; т. пл. 73—74,5°.

Найдено %: С 63,16; 63,05; Н 6,59; 6,45; Fe 19,41; 19,34
C₁₅H₁₈FeO₂. Вычислено %: С 62,96; Н 6,34; Fe 19,52

Окисление ацетилферроценкарбоновой кислоты. 0,7 г (0,0026 мол.) ацетилферроценкарбоновой кислоты и 0,9 г (0,0036 мол.) йода нагреты в 1 мл пиридина при 100° в течение двух часов, после чего добавлено 10 мл 15% NaOH, и смесь нагрета на кипящей водяной бане еще два часа. Затем реакционная масса разбавлена 20 мл горячей воды и профильтрована. Из фильтрата соляной кислотой высажена смесь ферроцендикарбоновой и исходной кислот; последняя извлечена горячим бензолом. Остаток перекристаллизован из уксусной кислоты, получено 0,1 г ферроцендикарбоновой кислоты, которая была заметилована диазометаном. После перекристаллизации из метанола получено 0,06 г диметилового эфира ферроцендикарбоновой кислоты с т. пл. 114—115°, понижения т. пл. с заведомым веществом не дает (по литературным данным т. пл. 114—115° (4)).

Получение монометилового эфира ферроцендикарбоновой кислоты. Монометиловый эфир ферроцендикарбоновой кислоты был получен 50-минутным нагреванием 4,5 г (0,015 мол.) диметилового эфира ферроцендикарбоновой кислоты с 0,6 г (0,015 мол.) NaOH, 2 мл воды и 60 мл метанола; т. пл. 147,5—149,5°. Выход 1,05 г (24,5% теории).

Найдено %: С 54,75; 54,73; Н 4,50; 4,43; Fe 19,42; 19,27
C₁₃H₁₂FeO₃. Вычислено %: С 54,30; Н 4,20; Fe 19,38

Сульфирование метилового эфира ферроценкарбоновой кислоты. К охлажденному до +5° раствору 1,9 г (0,0078 мол.) метилового эфира ферроценкарбоновой кислоты в 20 мл сухого дихлорэтана прилит порциями заранее приготовленный раствор 1,2 г (0,015 мол.) серного ангидрида и 3,0 г (0,034 мол.) диоксана в 20 мл дихлорэтана. Смесь оставлена в закрытом сосуде при 0° и через 24 часа постепенно при помешивании вылита в охлажденный льдом эфирный раствор диазометана (трехкратный избыток диазометана). После часового стояния раствор профильтрован, промыт водой, и растворитель отогнан в вакууме. Диметиловый эфир ферроценсульфокарбоновой кислоты перекристаллизован из лигроина и метанола; т. пл. 93—95°; выход 0,9 г (34% теории)*.

Найдено %: С 45,95; 46,08; Н 4,09; 4,25
C₁₃H₁₄FeO₅S. Вычислено %: С 46,16; Н 4,17

Конкурирующее сульфирование. 2,30 г (0,01 мол.) ферроценкарбоновой кислоты и 1,86 г (0,01 мол.) ферроцена растворено в 250 мл дихлорэтана, раствор охлажден до +5° и к нему прикапан зара-

* Таким же методом может быть просульфирована и ферроценкарбоновая кислота.

е приготавленный раствор 0,85 г (0,0105 мол.) серного ангидрида и 4 г (0,045 мол.) диоксана в 15 мл дихлорэтана в течение 45 мин. После часового кипячения при 5° и 16-часового — при 15 — 20° растворитель отогнан в вакууме и остаток обработан 25 мл 5% NaOH. Раствор профильтрован, на фильтре осталось 0,18 г ферроцена (10%). Из фильтрата соляной кислотой высажено 2,0 г (90%) ферроценкарбоновой кислоты, эфиром из фильтрата извлечено еще 0,10 г (4%) этой кислоты. Из оставшегося раствора растворитель удален в токе воздуха при умеренном нагревании, натриевая соль ферроценсульфо-кислоты перекристаллизована из воды, получено 1,2 г вещества. Бензилтиуриониевая соль ферроценсульфо-кислоты после перекристаллизации плавится при 219—221° (по литературным данным 220—222°) (3).

Определение констант диссоциации. Константы диссоциации были определены потенциометрическим методом в водном 1% по весу метаноле при 20°. Расчеты произведены по формулам:

$$K_d = \frac{[NaOH] + [H^+]}{M - \{[NaOH] + [H^+]\}}; \quad pK_d = pH + \lg \frac{M - \{[NaOH] + [H^+]\}}{[NaOH] + [H^+]}, \quad (13)$$

где M — молярная концентрация кислоты в растворе, которая всегда составляла $5,0000 \cdot 10^{-3} M$. Значения pH были измерены для каждой кислоты для трех различных степеней нейтрализации, так что концентрация NaOH в этих буферных растворах была: 1) $1,4145 \cdot 10^{-3} M$, 2) $2,3575 \cdot 10^{-3} M$, 3) $3,3005 \cdot 10^{-3} M$.

Измерения pH произведены на потенциометре типа ЛП-4, шкала потенциометра установлена по буферу с pH 7,09. Различия между отдельными значениями pK_d , вычисленными по приведенной формуле, не превышали для каждой кислоты 0,03 единицы pK_d .

Поступило
26 II 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

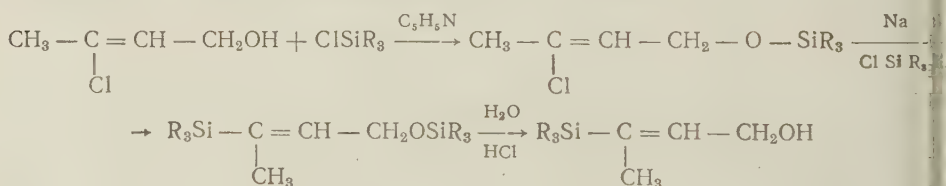
- ¹ А. Н. Несмеянов, *Résumés des Communications XIV Congrès International de Chimie pure et appliquée, Zürich*, реф. № 296, 1955. ² V. Weinmayer, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3009 (1955). ³ А. Н. Несмеянов, Э. Г. Перевалова, С. С. Чуранов, *ДАН*, **14**, № 2 (1957). ⁴ R. B. Woodward, M. Rosenblum, A. G. Whiting, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 3458 (1952). ⁵ А. Н. Несмеянов, Н. С. Кочеткова, *ДАН*, **109**, 3 (1956). ⁶ А. Н. Несмеянов, Э. Г. Перевалова, Р. В. Головня, О. А. Несмеянова, *ДАН*, **97**, 459 (1954). ⁷ R. Benkeser, D. Goggin, G. Schroll, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 4025 (1954). ⁸ R. Riemschneider, D. Helm, *Ber.*, **89**, 155 (1956). ⁹ А. Н. Несмеянов, Э. Г. Перевалова, Р. В. Головня, В. Никитина, Н. А. Симуква, *Изв. АН СССР, ОХН*, 1956, 739. ¹⁰ H. H. Richmond, H. Freiser, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 2022 (1955). ¹¹ T. G. Bordwell, G. D. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 1058 (1952). ¹² T. G. Bordwell, P. J. Bouton, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 854 (1956). ¹³ W. D. Kumler, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 853 (1938).

Член-корреспондент А. Д. ПЕТРОВ, Л. Л. ЩУКОВСКАЯ, С. И. САДЫХ-ЗАДЕ
и Ю. П. ЕГОРОВ

СИНТЕЗ И ДЕГИДРАТАЦИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ СПИРТОВ

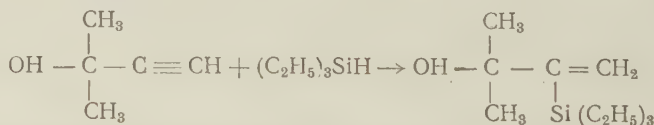
Как известно, характер дегидратации спиртов определяется строением их и природой спиртовой группы (легче других, обычно, дегидратируются третичные спирты, за ними следуют вторичные и труднее всех дегидратируются первичные). В случае кремнийсодержащих спиртов к указанным факторам присоединяется еще и влияние атома кремния.

В ряде исследований⁽¹⁾ было показано, что спирты с β -положением спиртовой группы по отношению к Si, как предельные, так и непредельные, в зависимости от их строения обычно претерпевают наряду с дегидратацией больший или меньший β -распад. Непредельные спирты с γ -положением спиртовой группы, а также не претерпевающие распада спирты с β -положением спиртовой группы, которым посвящается настоящее исследование, изучены еще очень мало. Первые непредельные спирты с γ - и β -положением группы OH были синтезированы по реакциям^(2,4):

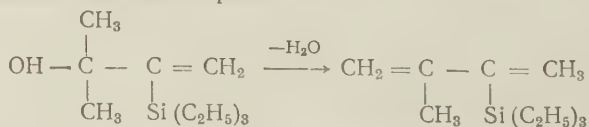


Их дегидратация еще не изучена.

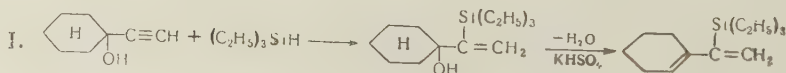
Первый непредельный спирт с β -положением OH группы и не претерпевающий распада был получен⁽³⁾ по реакции:



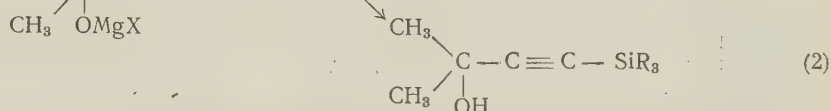
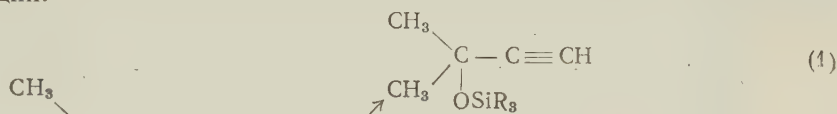
Его дегидратация с KHSO_4 прошла с большой легкостью и дала первый кремниевый аналог метилизопрена.



Продолжая это исследование в настоящей работе, мы синтезировали циклические аналоги указанного спирта и кремнийуглеводорода по реакциям:

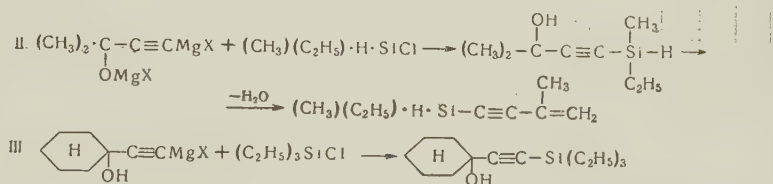


Еще в 1953 г. было показано (4), что после взаимодействия диметилацетиленилкарбинола с избытком Гриньярового реагента, полученное производное реагирует с R_3SiCl . Из двух возможных вариантов протекания этой реакции:



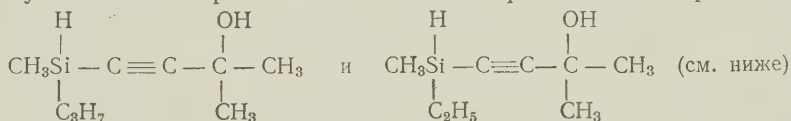
в то время, ввиду неспособности полученного соединения дегидратироваться с йодом и на основании некоторых спектральных данных, предпочтение было отдано первому варианту.

Мы повторили синтез вышеуказанного соединения для $R = \text{CH}_3$ и получили ряд его аналогов. Все эти соединения легко дегидратировались с KHSO_4 . Указанные результаты и уточненные данные спектрального исследования позволяют считать, что эта реакция протекает по уравнению (2).



Подтвердить протекание реакции (по уравнению (2)) спектральным методом представилось возможным благодаря полученным нами в последнее время спектрам комбинационного рассеяния ряда эталонных кремнийорганических соединений с тройной связью. Положение характерной частоты $\text{C} \equiv \text{C}$ оказалось следующим: $(\text{CH}_3)_3\text{SiC} \equiv \text{C} - \text{CH}_3$ 2186 cm^{-1} , $(\text{CH}_3)_3\text{SiC} \equiv \text{C} - \text{C}_4\text{H}_9$ 2175 cm^{-1} , $(\text{CH}_3)_3\text{Si} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH} = \text{CH}_2$ 2154 cm^{-1} , $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2 - \text{CH}_2\text{C} \equiv \text{CH}$ 2116 cm^{-1} . Из приведенных цифр видно, что при α -положении связи $\text{C} \equiv \text{C}$ к Si (и не на конце цепочки) наблюдается линия в области 2170—2190 cm^{-1} , при сопряжении связей $\text{C} \equiv \text{C}$ и $\text{C} = \text{C}$ частота понижается до $\sim 2155 \text{ cm}^{-1}$, а при передвижении ее на конец цепочки (и удалении от атома Si) до 2116 cm^{-1} . Последняя цифра близка величине, наблюдаемой в алкинах-1 (например, $\text{R} - \text{C} \equiv \text{CH} \sim 2120 \text{ cm}^{-1}$).

В полученных спектрах комбинационного рассеяния спиртов



найдена интенсивная частота 2167 cm^{-1} . Положение этой частоты несколько ниже области, указанной ранее для группы $\text{Si} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{R}$, но значительно выше, чем на конце цепочки, как можно было бы ожидать, исходя из уравнения (1). Кроме того, в инфракрасных спектрах этих же спиртов была обнаружена типичная полоса OH группы в области 2,75 μ .

Другим подтверждением строения явилось образование соединений энинового типа. В спектрах двух соединений этого ряда

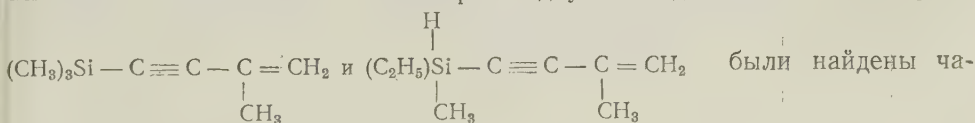








Таблица 1

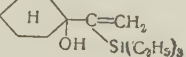
Свойства непредельных кремнийорганических спиртов и соответственных кремнийуглеводородов

Свойства непредельных кремниорганических спиртов и соответствующих


	Т. кип. °C/мм	Т. пл., °C	n_D^{20}	d_4^{20}	MR		Выход, %	Найдено, %				Вычислено, %			Число OH групп	
					найд.	выч.		C	H	Si		C	H	Si		
Спирты																
$\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OH})-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_3)_2$	82,5/18,5	—	1,4510	0,8605	48,85	49,00	65	61,63	10,44	18,12	—	61,54	10,30	17,95	—	
$\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OH})-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_3)_2$	86/12	—	1,4515	0,8568	53,87	53,63	66	63,60	10,67	16,40	—	63,53	10,59	16,47	—	
	127/24	71,5—72,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,06	
	161,5—162/22	—	1,4822	0,9185	73,94	74,39	43	—	—	—	—	—	—	—	0,92	
	169,5—170,5/23	—	1,4875	0,9163	75,55	75,53	95	—	—	—	—	—	—	—	0,97	
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_3)_2$	236/5	117,5—118,5	—	—	—	—	85	—	—	—	—	—	—	—	0,98	
Углеводороды																
$\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	130/755	—	1,4515	0,7867	47,37	46,72	80	69,60	10,27	20,40	—	69,6	10,15	20,29	—	
$\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	141,5—142/745	—	1,4581	0,7948	47,49	46,98	95	67,77	9,74	22,67	—	67,66	9,73	22,60	—	
$\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	56—57/9	—	1,4590	0,8007	51,96	51,61	75	71,14	10,54	18,30	—	71,05	10,53	18,42	—	
	161,5—163,5/24	—	1,5028	0,8811	74,59	73,51	70	75,64	12,15	—	—	75,60	11,79	—	—	

стоты, отвечающие как двойной, так и тройной связям, а именно: $\nu(C=C)$ 1610 см^{-1} и $\nu(C\equiv C)$ 2152 см^{-1} . Полученные величины близки указанным нами ранее для винилэтинилсиланов $R_3SiC\equiv C-CH=CH_2$ (5).

Интересно отметить, что в спектре комбинационного рассеяния  частота связи $C=C$ повышена до 1633 см^{-1} , что значительно выше, чем у $CH_3-C=CH_2$ (1605 см^{-1}).


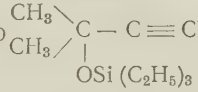
1. Синтез  . В автоклав помещалось 15 г ацетиленил-

циклогексанола, 15 г триэтилсилана и каталитические количества Pt/C. Автоклав нагревался 24 часа при 200—210°. После фракционирования выделен спирт, константы которого приведены в табл. 1.

2. Синтез  $C\equiv C-Si(C_2H_5)_3$. Из 7,2 г магния и 33,0 г бромистого этила в эфире приготовлен этилмагнийбромид, к которому затем добавлялось 19,0 г ацетиленилциклогексанола, растворенного в эфире. На следующий день добавлялось 27,0 г триэтилбромсилана, реакционная масса перемешивалась при нагревании 3 часа, затем эфир отгонялся и остаток нагревался на масляной бане при 100—130° 3 часа. После этого он был раз-

лож н водой при охлаждении льдом и экстрагирован эфиром. Эфирные вытяжки сушились поташом, эфир отгонялся, и фракционировкой выделялся продукт со свойствами, представленными в табл. 1.

По аналогичной методике получены все кремнийорганические спирты. Спектры комбинационного рассеяния были получены на установке со спектрографом ИСП-51 и камерой $f = 270$ мм.

Удалось также синтезировать и эфир  в нижеследующих условиях.

В смесь 15 г диметилацетиленилкарбинола и 12 г пиридина при перемешивании было добавлено постепенно 25 г триэтилхлорсилана. Для завершения реакции колба нагревалась 1,5 часа на водяной бане. По охлаждении осадок отфильтровывался, фильтрат разгонялся. Выделен эфир с т. кип. 93,5° (183,7—184,2° при 758,8 мм) $n_D^{20} = 1,4310$, $d_4^{20} = 0,8414$.

Найдено %:	H — 11,39;	C — 66,83;	Si — 13,92
$C_{11}H_{22}SiO$. Вычислено %:	H — 11,11;	C — 66,66;	Si — 14,14

Изомерный третичный спирт, принимавшийся нами ранее за эфир (4), имеет т. кип. 121,8° при 27 мм, $n_D^{20} = 1,4557$, $d_4^{20} = 0,8638$.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
23 III 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

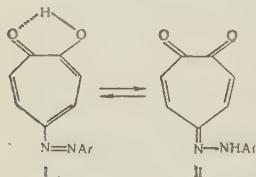
¹ F. C. Whitmore, L. H. Sommer, I. Gold, E. Van Strien, J. Am. Chem. Soc., 69, 1551 (1947); А. Д. Петров, В. А. Пономаренко, А. Д. Снеговa, ДАН, 112, № 1, 79 (1957); С. И. Садых-Заде, Д. Авгушевич, А. Д. Петров, ДАН, 112, № 3 (1957). ² А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, В. Г. Глуховцев, Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 461. ³ Л. Л. Щуковская, А. Д. Петров, ЖОХ, № 1, 3338 (1956). ⁴ А. Д. Петров, Л. Л. Щуковская, Ю. П. Егоров, ДАН, 93, № 2, 293 (1953). ⁵ А. Д. Петров, С. И. Садых-Заде, Ю. П. Егоров, Изв. АН СССР, ОХН, 1954, 722.

Член-корреспондент АН СССР М. М. ШЕМЯКИН, Ф. А. МЕНДЕЛЕВИЧ,
А. М. СИМОНОВ и В. Б. ПЕТРИНСКА

ТАУТОМЕРИЯ АРИЛАЗОТРОПОЛОНОВ

Как известно, трополоны, не имеющие заместителей в положении 5, легко сочетаются с солями диазония. Продуктами этой реакции обычно являются арилазотрополоны, которым приписывается строение I⁽¹⁾.

Однако, изучая свойства некоторых арилазотрополонов, мы несколько лет назад столкнулись с такими особенностями этих соединений, которые находились в противоречии с формулой I. Это заставило нас заняться более углубленным исследованием арилазотрополонов, в процессе которого мы пришли к выводу о способности этих соединений к таутомерным превращениям в тропохинонгидазоны (II). Обнаруженная нами таутомерия арилазотрополонов (I) \rightleftharpoons (II) сходна по своему характеру с аналогичными таутомерными превращениями 5-нитро-



и 5-нитрозотрополонов^(1,2), а также ароматических оксиазосоединений. Первые результаты изучения таутомерии арилазотрополонов и составляют предмет настоящего сообщения.

Излагаемые исследования были проведены с группой 5-арилазотрополонов (IV), полученных азосочетанием соответствующих трополонов (III) с солями диазония. Склонность этих соединений реагировать в таутомерной форме V была сначала обнаружена нами по их способности легко взаимодействовать с *o*-фенилендиамином с образованием хиноксалиновых производных (VI), что, как известно, не свойственно самим трополонам; хиноксалиновые производные (VI) были получены из арилазотрополонов IVa—IVv. С другой стороны, оказалось, что арилазотрополоны IVг—IVе очень легко (уже при нагревании в CH₃OH) отщепляют карбоксильную группу, находящуюся в положении 3, переходя в соответствующие 5-арилазо-4-карбоксиметилтрополоны (VII); эта реакция не свойственна исходному трополону IIIг⁽³⁾, из которого были получены арилазотрополоны IVг—IVе, но она вполне естественна для таутомерных форм Vг — Vе, у которых отщепляемая карбоксильная группа находится в β-положении к одной из карбонильных групп. Наконец, было установлено, что при превращении арилазотрополонов IVг—IVе в кислоты (VII), а также и непосредственно из последних, легко получают нейтральные соединения (VIII), образующиеся в результате замыкания гетерокольца у тропохинонгидазонных форм арилазотрополонов*. Инфракрасные спектры выделенных соединений указывают, что они содержат α-кетольную группировку (см. VIII), а их склонность образовывать с *o*-фенилендиамином хиноксалиновые производные свидетельствует о способности реагировать в таутомерной форме (IX); наличие же в молекулах амидной группировки было установлено при изучении инфракрасных спектров полученных хиноксалиновых производных**.

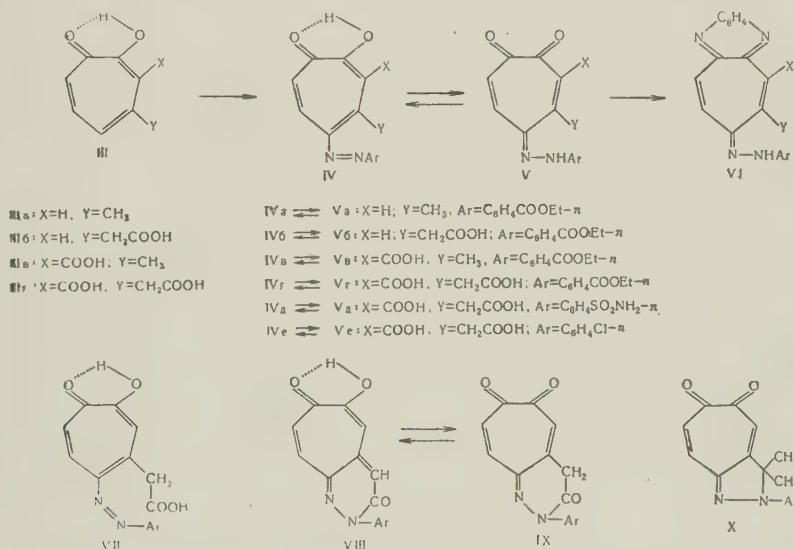
* По своему характеру эти превращения в известной мере сходны с процессом образования хинопурпуринов (X)⁽⁴⁾, которые, как и соединения VIII, можно рассматривать в качестве производных тропохинонгидазонных форм арилазотрополонов.

** Так, в спектре соединения VIII (Ar = C₆H₅Cl-*n*) была обнаружена полоса валентного колебания группы —O—H... (частота 3270 см⁻¹ в кристаллах и 3325 см⁻¹ в CCl₄), характерная для α-кетолов, у которых гидроксильная группа включена в систему с π-электронным взаимодействием (ср. ⁽⁵⁾). Что касается полосы амидного карбонила, то ее нельзя отчетливо выявить в спектре соединения VIII (Ar = C₆H₅Cl-*n*), но она была найдена (частота 1676 см⁻¹ в кристаллах) в спектре хиноксалинового производного этого соединения (данные Д. Н. Шигорина).

Данные о тропохинонгидазонной таутомерии арилазотрополонов $I \rightleftharpoons II$, полученные в результате химического звучения, были затем подтверждены спектроскопическими исследованиями. Известно (7), что таутомерные превращения ароматических оксизосоединений, приводящие к появлению в растворе их хинонгидазонной формы, сопровождаются появлением в видимой части спектра поглощения второго максимума — например, 4-фенилазонафта-1-ол-1 имеет в спиртовом растворе 2 максимума — при 470 и 410 мμ (6)); при этом максимум, лежащий в более длинноволновой области, обычно принадлежит хинонгидазонной форме, а максимум с меньшей длиной волны отвечает исходной азидной форме оксизосоединения. Анало-

№№ п. п.	Вещество	Растворитель*	λ _{макс} в мμ	
1	4-фенилазонафта-1-ол-1	C ₂ H ₅ OH	410	470
2	О-метильовый эфир 4-фенилазонафта-1-ола-1	C ₂ H ₅ OH	392	
3	Метилфенилгидазон 1,4-нафтохинона	C ₆ H ₆		466
4	5-(<i>n</i> -карбэтоксифенил)-азо-4-метилтрополон	C ₂ H ₅ OH	402	500
5	5-(<i>n</i> -карбэтоксифенил)-азо-4-карбоксиметилтрополон	C ₂ H ₅ OH	402	495
6	<i>n</i> -Сульфаниламидохинопурпурии	C ₂ H ₅ OH		502

* При приготовлении растворов арилазотрополонов они нагревались для растворения вещества в течение нескольких минут при 60—70°. Спектры поглощения других арилазотрополонов, ранее описанных в литературе, см. (8).



гичная картина наблюдалась нами и при изучении спектров поглощения спиртовых растворов арилазотрополонов, например IVa и IVb. Как видно из данных, приведенных в табл. 1 (№№ 4 и 5), в видимой части спектра этих веществ имеются два максимума. Максимум с большей длиной волны (495—500 мμ) близок к соответствующим максимумам 4-фенилазонафта-1-ола и его N-метильного производного и, особенно, хинопурпурина (X; Ar = C₆H₄SO₂NH₂-*n*); см. в табл. 1 №№ 1, 3 и 6. Следовательно, этот длинноволновый максимум указывает на наличие в растворах исследуемых арилазотрополонов таутомерной тропохинонгидазонной формы (V). С другой стороны, максимум с меньшей длиной волны (402 мμ), близкий к соответствующему максимуму 4-фенилазонафта-1-ола и к максимуму его О-метильного производного (см. №№ 1 и 2 в табл. 1), отвечает азотрополоновой форме IV арилазотрополонов.

Способность арилазотрополонов к рассмотренной выше таутомерии было недавно отмечено Нозое^(*), который, так же как и мы, обнаружил, что эти соединения образуют с *o*-фенилендиамином хиноксалиновые производные типа VI. Мы выражаем проф. Нозое большую благодарность за присылку образцов хинопурпуринов, что облегчило наши спектроскопические исследования.

Экспериментальная часть

1. Получение 5-арилазотрополонов (IV)

Раствор диазотированного амина приливают при 5° к щелочному раствору трополона IIIa—IIIг^(3,10), смесь перемешивают около 1 часа и подкисляют. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой, перекристаллизовывают и сушат в вакууме при 40°.

Соединение IVa. Оранжевые кристаллы из лед. CH_3COOH . Т. пл. 187—188° (с разлож.). Выход 75%. Найдено %: C 65,20; H 4,93; N 9,20. $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2$. Вычислено %: C 65,37; H 5,16; N 8,97. Соединение IVб. Коричнево-красные кристаллы из 80% CH_3COOH . Т. пл. 168—169° (с разлож.). Выход 61%. Найдено %: C 60,64; H 4,44; N 7,67. $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{N}_2$. Вычислено %: C 60,67; H 4,52; N 7,86. Соединение IVв. Темно-красные кристаллы из лед. CH_3COOH . Т. пл. 179—180° (с разлож.). Выход 51%. Найдено %: C 60,69; H 4,52; N 7,78. $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{N}_2$. Вычислено %: C 60,67; H 4,52; N 7,86. Соединение IVг. Кристаллизуют из 80% CH_3COOH (1:30), нагревая 1—2 мин. при 30° и быстро фильтруя. Коричнево-красные кристаллы с т. пл. 158—159° (с разлож.). Выход 40%. Найдено %: C 56,79; H 3,84; N 6,63. $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_8\text{N}_2$. Вычислено %: C 57,00; H 4,03; N 7,00*. Соединение IVд. Кристаллизуют при 30—40° аналогично соединению IVг. Коричнево-красный кристаллогидрат с т. пл. 174—175° (с разлож.); вода удаляется при 105—110° и 3 мм. Выход 25%. Найдено %: C 45,20; H 3,65; N 9,95. $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_8\text{N}_3\text{S} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Вычислено %: C 45,17; H 3,55; N 9,88. Соединение IVе. Кристаллизуют при 70° из лед. CH_3COOH (1:13) аналогично соединению IVг. Коричнево-красный кристаллогидрат с т. пл. 145—146° (с разлож.). Выход 35%. Найдено %: C 50,33; H 3,35; N 7,65; Cl 9,60. $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}_2\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Вычислено %: C 50,47; H 3,44; N 7,36; Cl 9,31.

2. Получение хиноксалиновых производных (VI)

Диоксанный раствор азосоединения IVa—IVв и эквивалентного количества *o*-фенилендиамина кипятят 10—12 мин. Осадок отфильтровывают, промывают диоксаном, кристаллизуют и сушат при 70—80° и 1—3 мм.

Хиноксалиновое производное из IVa. Темно-красные кристаллы из лед. CH_3COOH с т. пл. 243—244° (с разлож.). Выход 63%. Найдено %: C 69,41; H 5,33; N 13,69. $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_4 \cdot 0,5\text{CH}_3\text{COOH}$. Вычислено %: C 69,55; H 5,35; N 13,52. Хиноксалиновое производное из IVб. Темно-красные иглы из лед. CH_3COOH с т. пл. 221—222° (с разлож.). Выход 25% **. Найдено %: C 64,06; H 5,12; N 11,40. $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_4 \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$. Вычислено %: C 63,92; H 4,95; N 11,47. Хиноксалиновое производное из IVв. Желто-оранжевые кристаллы из диоксана с т. пл. 241—242° (с разлож.). Выход 79% **. Найдено %: C 67,30; H 4,83; N 13,00. $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_4$. Вычислено %: C 67,28; H 4,70; N 13,08.

3. Получение 5-арилазотрополонов (VII) и соединений (VIII)

Декарбоксилирование азосоединения IVг. 2 г IVг в 25 мл метанола нагревают 3 часа при 60°. Отщепляется 91% CO_2 . Не охлаждая, отфильтро-

* Щелочной гидролиз (кипячение с 20% NaOH) соединения IV г приводит к образованию ряда веществ ароматического характера, из которых была идентифицирована *n*-аминобензойная кислота в виде ее пикрильного производного; при кислотном гидролизе (кипячение с 5% H_2SO_4) отщепляется около 20% NH_3 .

** Вещество растворяется в водных щелочах лишь при нагревании (по-видимому, содержит лактонное кольцо).

выывают осадок, промывают его теплым метанолом и кристаллизуют из 80% CH_3COOH . Вес 0,37 г; т. пл. 168—169° (с разлож.). Вещество идентично азосоединению IVб; см. опыт 1. При концентрировании метанольного фильтрата выпадает соединение VIII ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_4\text{COOEt}-n$), которое промывают раствором соды и кристаллизуют из лед. CH_3COOH . Получают 0,12 г длинных желтых игл с т. пл. 231° (с разлож.). Соединение не растворяется в водных щелочах, но окрашивается в темно-красный цвет. Перед анализом вещество сушат при 50° и 3 мм. Найдено %: С 63,44; Н 4,19; N 7,86. $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{N}_2$. Вычислено %: С 63,90; Н 4,17; N 8,28.

Декарбоксилирование азосоединения IVд. 2 г IVд в 40 мл 65% метанола нагревают 50 мин. при 60°. Отщепляется 96% CO_2 . Не охлаждая, отфильтровывают осадок и промывают его теплым 65% метанолом. Получают 0,44 г азосоединения VII ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}_2-n$), которое кристаллизуется из 80% CH_3COOH в виде темно-красных пластинок с т. пл. 200—201° (с разлож.). После охлаждения реакционного фильтрата выделяется вторая изоморфная форма того же азосоединения (0,44 г), кристаллизующаяся из 80% CH_3COOH в виде тонких желтых игл с т. пл. 184—185° (с разлож.). Обе изоморфные формы легко превращаются друг в друга при кристаллизации. Желтая форма: найдено %: С 50,00; Н 4,03; N 11,30. Красная форма: найдено %: С 49,78; Н 3,76; N 11,52. $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{N}_3\text{S}$. Вычислено %: С 49,58; Н 3,60; N 11,56.

Декарбоксилирование азосоединения IVе. 3 г IVе в 30 мл метанола нагревают 2,5 часа при 60°. По охлаждении отфильтровывают осадок, промывают его метанолом и кристаллизуют из лед. CH_3COOH . Получают 0,17 г соединения VIII ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}-n$) в виде длинных желтых игл с т. пл. 258° (с разлож.). Перед анализом вещество сушат при 45° и 25 мм. Найдено %: С 56,60; Н 3,62; N 8,02. $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$. Вычислено %: С 56,59; Н 3,63; N 7,77. Кристаллизационная уксусная кислота удаляется при 80—85° и 3 мм.

Вещество не растворяется в водных щелочах, но окрашивается в темно-красный цвет. При нагревании соединения VIII ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}-n$) в диоксановом растворе с *o*-фенилендиамином образуется хиноксалиновое производное с т. разлож. 269—270° (из диоксана). Найдено %: С 67,57; Н 3,82; N 15,02. $\text{C}_{21}\text{H}_{13}\text{ON}_4\text{Cl}$. Вычислено %: С 67,65; Н 3,52; N 15,03.

Реакционный раствор, оставшийся после отделения соединения VIII ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}-n$), концентрируют, полученный осадок отфильтровывают, промывают метанолом, обрабатывают раствором соды, вновь фильтруют, и фильтрат подкисляют. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и кристаллизуют из лед. CH_3COOH . Получают 0,12 г азосоединения VII ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}-n$) с т. пл. 173° (с разлож.). Перед анализом его высушивают при 45° и 5 мм. Найдено %: С 56,34; Н 3,65; N 8,84. $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}$. Вычислено %: С 56,52; Н 3,48; N 8,78. При длительном кипячении в метанольном растворе полученное азосоединение постепенно переходит в соединение VIII ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}-n$), которое выделяют, как описано выше.

Институт биологической и медицинской химии
Академии медицинских наук СССР,
Московский текстильный институт

Поступило
17 VI 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ P. Pauson, Chem. Rev., 55, 9 (1955). ² T. Nozoe et al., Science Rep. Tôhoku Univ., 35, 275 (1952); 37, 408 (1953); Proc. Japan Acad., 29, 565 (1953). ³ T. Nozoe et al., Proc. Japan Acad., 29, 17 (1953); W. D. Crow et al., J. Chem. Soc., 1952, 3705. ⁴ T. Nozoe et al., Proc. Japan Acad., 31, 455 (1955). ⁵ Д. Н. Шигорин и др., ДАН, 108, 672 (1956). ⁶ R. Kuhn, F. Bär, Lieb. Ann., 516, 143 (1935); J. N. Ospenson, Acta Chem. Scand., 5, 491 (1951). ⁷ A. Burawoy et al., J. Chem. Soc., 1952, 4793; J. B. Müller et al., Helv. Chim. Acta, 35, 2579 (1952); J. M. Klotz et al., J. Am. Chem. Soc., 76, 5136 (1954). ⁸ K. Jamané, Bull. Chem. Soc. Japan, 27, 168 (1954). ⁹ T. Nozoe et al., Proc. Japan Acad., 32, 344 (1956). ¹⁰ R. D. Haworth et al., J. Chem. Soc., 1948, 1045; 1951, 561.

В. Б. ЕВСТИГНЕЕВ и В. А. ГАВРИЛОВА

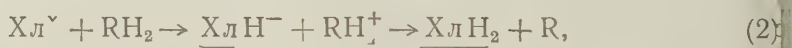
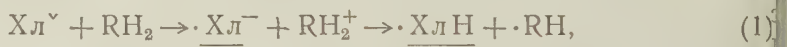
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДЫ ПЕРВИЧНОЙ ФОТОВОССТАНОВЛЕННОЙ
ФОРМЫ ХЛОРОФИЛЛА И ЕГО АНАЛОГОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ D₂O

(Представлено академиком А. Н. Терениным 2 III 1957)

Данные, приведенные в предыдущих сообщениях (1,2), свидетельствуют в пользу того, что обнаруженная нами первичная фотовосстановленная форма хлорофилла и его аналогов (15), являющаяся первой ступенью фотовосстановления этих пигментов (3,4), представляет по своей природе свободный радикал — ионизированный семихинон, образующийся путем переноса электрона от восстановителя к длительноживущей возбужденной бирадикальной (5) форме пигмента.

Однако вопрос о том, является ли образование первичной восстановленной формы действительно результатом только переноса электрона к пигменту или в этом процессе участвует также и протон, все же нельзя было считать окончательно решенным.

Заведомо упрощая схему, можно представить себе две следующие серии реакций при фотовосстановлении хлорофилла и его аналогов, которые включают в себя образование первичного продукта восстановления со свойствами, обнаруженными в предыдущих исследованиях:



где Хл^\cdot — хлорофилл в бирадикальном состоянии, RН_2 — восстановитель, подчеркнуты — первичная и вторичная восстановленные формы.

Для окончательного решения вопроса о том, какой из этих серий реакций отдать предпочтение, во всяком случае в отношении образования первичной восстановленной формы, мы решили применить хорошо известный кинетический метод (6), уже использованный в нашей лаборатории (7) и основанный на замене дейтерием (D) лабильного водорода (H) в восстановителе.

Как известно (6), в случае реакций, связанных с переносом водорода, подобная замена приводит обычно к замедлению хода реакции, так как энергия активации при этом оказывается большей; кажущиеся исключения объясняются особенностями, в частности многоступенчатостью данной реакции (6). Поэтому опыты по влиянию замены H на D в одном или нескольких компонентах реакции на скорость этой реакции обычно могут дать ответ на вопрос, участвует ли водород в данной реакции. В частности подобным образом было подтверждено участие водорода в фотосинтезе (8), реакции Хилла (7,9) и фотовосстановления хлорофилла (7).

Перед нами, следовательно, стояла задача выяснить, каким образом скажется замена H на D в восстановителе на скорость образования первичной восстановленной формы пигментов. Как и в ряде предыдущих исследований

званий (¹), наиболее удобным пигментом для этих опытов оказался феофитин, первичная восстановленная форма которого является наиболее устойчивой (^{1в}) и позволяет проводить такие опыты, которые невозможны с первичной восстановленной формой хлорофилла из-за весьма большой скорости ее обратных реакций.

Работа проводилась в вакуумных условиях в пиридиновом растворе добавкой 10% H_2O или D_2O . Пиридин удобен в этом случае потому, что не содержит лабильных атомов Н, способных к замене на D. Поэтому обмен водорода на дейтерий в восстановленной аскорбиновой кислоте определяется целиком отношением концентраций добавленной D_2O и аскорбиновой кислоты. В наших опытах концентрация D_2O (500 мг на 5 мл раствора) была в 100 раз большей, чем концентрация аскорбиновой кислоты (5 мг на 5 мл); поэтому можно считать, что в опытах с D_2O равновесие было почти полностью смещено в сторону образования аскорбиновой кислоты с лабильными атомами D, и в реакции восстановления могли участвовать почти исключительно эти атомы.

На рис. 1 показано влияние замены Н на D в аскорбиновой кислоте на скорость образования первичной и вторичной восстановленных форм феофитина а. За ходом образования первичной восстановленной формы следили по изменению величины коэффициента поглощения раствора при 470 мμ (^{1в}), освещаемого красным светом при -40° (¹). Скорость образования вторичной восстановленной формы измерялась по изменению максимума 525 мμ при комнатной температуре.

Как следует из рисунка, замена Н на D в восстановителе не замедляет образования первичной восстановленной формы; даже наоборот — по прошествии некоторого времени кривая в присутствии D_2O начинает идти слегка выше, чем в присутствии H_2O , что может объясняться более быстрыми вторичными изменениями первичной формы в присутствии H_2O , сдерживающими дальнейший подъем кривой.

В противоположность этому замена H_2O на D_2O в значительной степени уменьшает скорость появления красной восстановленной формы (525 мμ). Замедление восстановления хлорофилла при подобной замене было уже показано ранее (⁷), причем тогда о ходе реакции судили по понижению красного максимума хлорофилла в соответствующих условиях. Влияние D_2O на восстановление хлорофилла вновь было подтверждено нами путем измерения скорости повышения максимума при 525 мμ.

Понижение скорости перехода первичного восстановленного продукта феофитина а во вторичную форму было показано нами прямым опытом, результаты которого изображены на рис. 2. Исследуемый раствор вышеуказанного состава освещался при -40° , в результате чего происходило почти полное восстановление феофитина а, с образованием первичной восстановленной формы (^{1в}). Затем реакционная трубка (¹) вставлялась в спектрофотометр, и измерялся коэффициент поглощения при 525 мμ (¹). По мере нагревания раствора в темноте происходило превращение первичной восстановленной

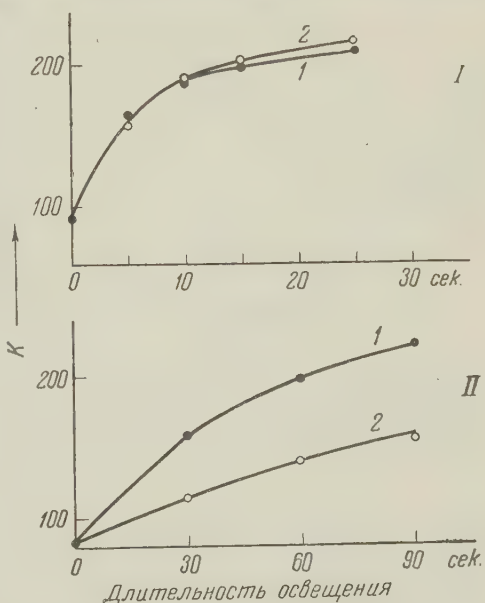


Рис. 1. Влияние замены Н на D в аскорбиновой кислоте на скорость образования первичной (I) и вторичной (II) восстановленных форм феофитина а. 1 — H_2O , 2 — D_2O

ной формы во вторичную. Рис. 2 показывает, что это превращение сильно замедляется при замене H_2O на D_2O .

Интересно отметить, что при использовании феофитина а, в противоположность хлорофиллу (7), скорость понижения красного максимума (670 мμ) при освещении мало отличается в варианте с D_2O и H_2O не только при низкой, но и при комнатной температуре. Однако получающийся сразу после освещения при

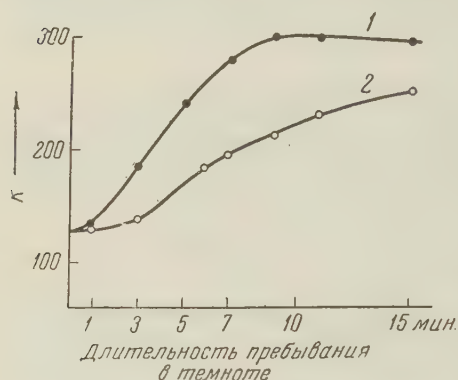


Рис. 2. Влияние замены H на D в аскорбиновой кислоте на скорость перехода первичной восстановленной формы феофитина во вторичную. 1— H_2O , 2— D_2O

комнатной температуре восстановленный раствор значительно отличается по своему составу в обоих случаях. Если в присутствии H_2O раствор содержит почти исключительно вторичную восстановленную форму и обладает, соответственно этому, красно-фиолетовой окраской, то в присутствии D_2O цвет раствора коричнево-бурый, и он содержит большое количество первичной формы. Это еще раз показывает значительно большую устойчивость первичной восстановленной формы феофитина, по сравнению с таковой хлорофилла. Применение D_2O может являться, следовательно, дополнительным методическим приемом для задержки перехода этой формы во вторичную.

Таким образом, результаты опытов с применением D_2O совершенно опре-

деленно говорят в пользу того, что протон в образовании первичной восстановленной формы пигментов, в отличие от образования вторичной восстановленной формы, участия не принимает. Эта форма образуется в результате первичного фотохимического переноса электрона от восстановителя к находящемуся в длительноживущем возбужденном состоянии пигменту (см. уравнение (1)). Присоединение электрона происходит, по-видимому, в каком-то месте системы конъюгированных связей, в результате чего спектр поглощения пигмента резко изменяется и становится расплывчатым (18). Вторичная восстановленная форма является, по-видимому, результатом дальнейшего присоединения протона. Спектр поглощения восстановленного пигмента становится более дискретным, хотя и отличается от спектра исходного пигмента (1, 2).

Разница в свойствах первичных восстановленных форм различных пигментов группы хлорофилла, в частности этих форм хлорофилла и феофитина объясняется, по-видимому, различным воздействием на систему конъюгированных связей положительных атомов (2H^{++} или Mg^{++}), находящихся в центре молекулы. В присутствии 2H^{++} (феофитин) посторонний электрон воспринимается легче и удерживается прочнее, чем в присутствии двувалентного металла, в частности Mg^{++} (хлорофилл). Это и обуславливает значительную разницу в устойчивости электронных восстановленных форм этих пигментов (1, 2).

Дополнительные данные по влиянию D_2O на реакцию фотовосстановления хлорофилла были получены потенциометрическим методом.

На рис. 3 приведены кривые изменения потенциала платинового электрода, опущенного в раствор хлорофилла или феофитина в пиридине с добавкой H_2O или D_2O в присутствии восстановителя при освещении. В соответствии с тем, что было уже показано ранее (1а, 10) при освещении в присутствии обычной аскорбиновой кислоты (опыт с H_2O), кривая изменения потенциала сначала понижавшаяся, быстро загибается кверху в результате дальнейших изменений электродно-активной первичной восстановленной формы и прежде всего вследствие перехода ее в электродно-неактивную вторичную восстановленную форму. Замена H на D в аскорбиновой кислоте (опыт

D_2O), замедляющая этот переход (см. рис. 2) сразу меняет вид кривой. Изменение идет дальше и минимум достигается гораздо позже. Эти данные еще раз подтверждают, что электродной активностью обладает именно первичная восстановленная форма.

Картина влияния D_2O на образование первичной и вторичной восстановленных форм пигментов, подобная вышеописанной, наблюдалась нами в некоторых других растворителях, не способных к быстрому обмену своего водорода на дейтерий, в частности в ацетоне (с добавкой тридина). В противоположность этому, прибавление D_2O вместо H_2O к метаноловому раствору не привело к изменению скорости фотовосстановления хлорофилла или феофитина, в соответствии с наличием лабильного водорода у молекул растворителя, способного к замене на D. В этом растворителе при прибавлении небольшого количества D_2O обычная аскорбиновая кислота переходила в дейтерированную только в малой степени, недостаточной для того чтобы сказаться на скорости реакции.

Применение D_2O позволило также еще раз подтвердить, что красно-фиолетовое восстановленное соединение, образующееся при фотовосстановлении фталоцианина магния (1д²), несмотря на свою неустойчивость, является вторичной восстановленной формой, так как скорость его образования, и в особенности обратной реакции, уменьшается при замене H на D в восстановителе.

В заключение выражаем благодарность академику А. Н. Теренину и профессору А. А. Красновскому за постоянное внимание и обсуждение работы.

Институт биохимии им. А. Н. Баха
Академии наук СССР

Поступило
22 II 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Б. Евстигнеев, В. А. Гаврилова, а) ДАН, 92, 381 (1953); б) ДАН, 95, 341 (1954); в) ДАН, 96, 1201 (1954); г) ДАН, 98, 1017 (1954); д) ДАН, 103, 97 (1955); е) В. Б. Евстигнеев, Окислительно-восстановительные свойства хлорофилла в связи с его ролью при фотосинтезе, Докторская диссертация, Институт биохимии им. А. Н. Баха АН СССР, М., 1956. ² А. А. Красновский, ДАН, 60, 421 (1948); Изв. АН СССР, сер. биол., № 2, 122 (1955); Сборн. докл. Проблемы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1955. ³ А. А. Красновский и др., ДАН, 63, 163 (1948); б) ДАН, 66, 663 (1949); в) ДАН, 69, 393 (1949); г) ДАН, 81, 879 (1951); д) ДАН, 89, 527 (1953). ⁴ А. Н. Теренин, Фотохимия красителей, Изд. АН СССР, 1947. ⁵ А. И. Бродский, Химия изотопов, 1952. ⁶ А. А. Красновский, Г. П. Брин, ДАН, 96, 1025 (1954). ⁷ I. Curry, S. F. Trelease, Science, 82, 18 (1935); E. N. Craig, S. F. Trelease, Am. J. Bot., 24, 332 (1937); R. Pratt, S. F. Trelease, Am. J. Bot., 25, 133 (1938). ⁸ L. Horwitz, Bull. Math. Biophys., 16, 45 (1954). ⁹ В. Б. Евстигнеев, В. А. Гаврилова, ДАН, 114, № 5 (1957).

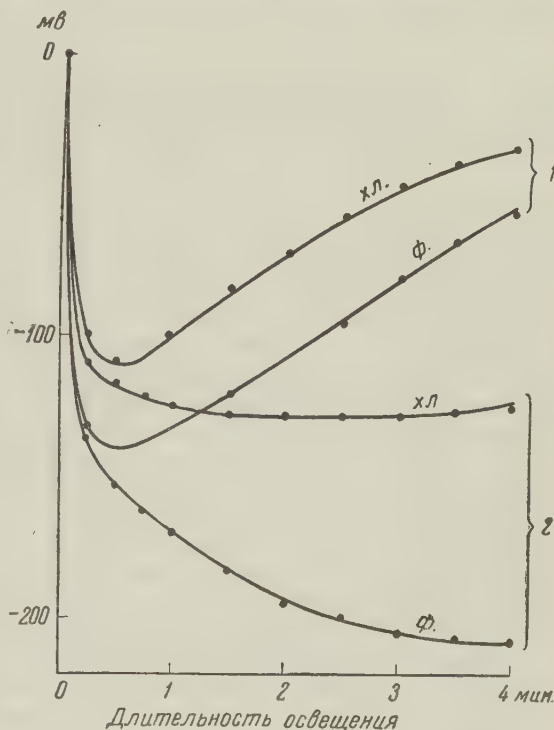


Рис. 3. Кривые изменения фотопотенциала пиридиновых растворов феофитина а (Ф) и хлорофилла а + б (хл) в присутствии H_2O (1) и D_2O (2)

В. А. ЗОЛОТОВ

МЕЖКРИСТАЛЛИТНЫЕ ПРОСЛОЙКИ В ГИПСЕ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 29 IV 1957)

Большинство применяемых в технике кристаллических тел представляет собой агрегаты, состоящие из отдельных связанных друг с другом зерен (кристаллитов). Многочисленные исследования, обстоятельный критический обзор которых дан М. В. Классен-Неклюдовой и Т. А. Конторовской⁽¹⁾, показывают, что границы между зернами играют весьма существенную роль в целом ряде процессов, происходящих в поликристаллических материалах. Разрушение металлов и сплавов при некоторых условиях происходит по границам зерен (красноломкость, крип); в других случаях (более низкие температуры, иные условия нагружения) границы проявляют себя, наоборот, как наиболее прочные места металла. Межкристаллитные границы изменяют определенным образом характер пластической деформации кристаллов⁽²⁾, способствуют развитию диффузионных процессов в металлических сплавах⁽³⁾, влияют на электрические свойства тел⁽⁴⁾ и т. д. Поэтому специальное изучение строения и свойств межкристаллитных границ приобретает весьма актуальное значение.

Многие исследователи в настоящее время считают, что зерна отделены друг от друга связывающей их межкристаллитной прослойкой («переходной зоной»), имеющей многоатомную толщину и строение, отличное от строения самих зерен⁽⁵⁾.

Другая точка зрения состоит в том, что никакого особого промежуточного слоя между зернами не существует, и решетки соседних кристаллитов непосредственно примыкают друг к другу, образуя двумерную, а не трехмерную границу раздела⁽³⁾.

Таким образом, несмотря на большое число работ (выполненных, впрочем, почти исключительно на металлах), вопрос о природе межкристаллитной связи остается и до сих пор неразрешенным. Такое положение объясняется отчасти тем, что вследствие малой толщины прослоек не удавалось применить для их изучения методы рентгеноструктурного анализа. Кроме того, мало изучены межкристаллитные границы в неметаллических веществах; почти совершенно нет работ, выполненных на прозрачных кристаллах. Крайне недостаточно исследовался в этом направлении также многочисленный класс веществ, получаемых путем кристаллизации из растворов. Между тем многие важные строительные материалы представляют собой поликристаллы именно этого вида.

Мы сочли целесообразным поэтому предпринять изучение межкристаллитных границ в поликристаллическом двуводном гипсе — веществе, удовлетворяющем указанным выше требованиям и имеющем широкое применение в строительной практике. Материалом для исследования служил достаточно чистый мелкозернистый природный гипс из Пешеланского месторождения Арзамасской области.

Были выполнены следующие опыты.

1. Из поликристаллических образцов естественно гипсового камня были изготовлены плоскопараллельные шлифы толщиной от 0,03 до 0,1 мм. Ис-

исследование таких шлифов при помощи поляризационного микроскопа обнаруживает вдоль границ зерен полосы шириной 0,002 — 0,01 мм, не изменяющие своей окраски и остающиеся темными при вращении столика микроскопа. Такие полосы наблюдаются в самых тонких шлифах, не перестают быть видимыми при любых их поворотах и наклонах и поэтому не могут быть объяснены только лишь как результат взаимного наложения краев соседних зерен. Наличие узких темных полосок указывает на отсутствие правильного строения кристаллитов вблизи их границ, т. е., другими словами, — на наличие в гипсе особых межкристаллитных прослоек.

2. На поверхности шлифов, подвергнутых 15-минутному травлению в HCl, появляются хорошо наблюдаемые при косом освещении или при помощи бинокулярного микроскопа неглубокие бороздки шириной до 0,01 мм, идущие по границам зерен, что указывает на повышенную растворимость прослоек по сравнению с зернами.

3. Если шлиф погрузить на полчаса в спиртовой раствор метилвиолета и затем немного сошлифовать верхний слой или смыть лишнюю краску спиртом, то вдоль границ зерен сохраняется более интенсивная и глубокая окраска, образуя характерную сетку межгранулярных границ.

4. Наблюдение под микроскопом за поверхностью шлифа, нагреваемого в специальной, установленной на предметном столике электрической печи, обнаруживает при повышении температуры шлифа до 80—100° помутнение кристаллитов, начинающееся, как правило, от их границ. Эти опыты дают основание полагать, что процесс дегидратации двухводного гипса начинается прежде всего в межкристаллитных прослойках.

5. При рассмотрении под микроскопом в отраженном свете поверхностей разлома поликристаллического гипса обнаруживается, что разрыв отдельных зерен происходит преимущественно по плоскостям наиболее совершенной спайности {010}, которые легко узнаются по свойственному им блеску; кроме того для выявления плоскостей разрыва применялся метод фигур давления. Однако во многих местах выявляются не гладкие кристаллические грани, а шероховатые поверхности неправильной формы, свидетельствующие, по-видимому, о наличии в этих местах разрушения по границам кристаллических зерен.

6. Куски гипсового камня измельчались разными способами при комнатной температуре в порошок с максимальным размером осколков, близким к наибольшему размеру кристаллитов в данном образце. Тщательные и многократные исследования порошка в скрещенных николях не обнаружили ни одного такого осколка, который состоял бы из двух, трех и более зерен: все осколки оказываются однокристалльными. Эти опыты (так же как и описанные в п. 5) свидетельствуют о малой прочности межкристаллитных прослоек в гипсе по сравнению с прочностью самих зерен. В этом отношении гипс ведет себя иначе, чем, например, металлы, в которых разрушение при комнатной температуре происходит, как известно, путем разрыва или скалывания по телу зерна. Тот же самый результат дали аналогичные опыты, повторенные с порошком гипса, полученным при + 50° и — 20°; выявить в этих условиях какое-либо влияние температуры на прочность прослойки не удалось. Все эти опыты указывают на существование в природном гипсе особых, сравнительно слабых и пористых межкристаллитных прослоек, которые могут представлять собой места неполного срастания зерен с защемлением пленок воздуха между ними. Особенности таких прослоек, несомненно, во многом определяют механическую прочность природного гипсового камня в различных условиях (влажность и пр.).

Когда эта работа была уже закончена, в печати появилась статья Е. Е. Сегаловой, В. Н. Измайловой и П. А. Ребиндера⁽⁶⁾, в которой отмечается значение контактов срастания кристалликов при образовании пространственной кристаллизационной структуры (пористого скелета) в процессе выкристаллизовывания двухводного гипса из пересыщенного раствора при твердении концентрированных суспензий полуводного гипса.

В связи с этим представляется интересным изучение перехода условий срастания при генезисе всегда гораздо менее пористого природного гипса и искусственного гипсового камня.

В выполнении опытов участвовали З. В. Саразова и Н. С. Игонина.

Арзамасский государственный
педагогический институт,

Поступило
27 X 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. В. Классен-Неклюдова, Т. А. Конторова, Усп. физ. наук, **22**, 249, 395 (1939). ² Э. С. Яковлева, М. В. Якутович, ДАН, **90**, 1027 (1953).
³ С. М. Винаров, ЖТФ, **19**, 243 (1949); **22**, 335 (1952). ⁴ А. И. Андриевский,
В. И. Волощенко, М. Т. Мищенко, ДАН, **90**, 521 (1953). ⁵ В. И. Архаров,
ЖТФ, **22**, 332 (1952); Тр. Инст. физики металлов. Урал. фил. АН СССР, № 16, 7 (1955).
⁶ Е. Е. Сегалова, В. Н. Измайлова, П. А. Ребиндер, ДАН, **110**, 808 (1956).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

З. В. ИЕВЛЕВА и П. А. ТЕСНЕР

ОБРАЗОВАНИЕ АЦЕТИЛЕНА ПРИ НЕПОЛНОМ ГОРЕНИИ МЕТАНА
В КИСЛОРОДЕ

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 28 II 1957)

Одним из наиболее эффективных методов получения ацетилена из природного газа в настоящее время является окислительный пиролиз, т. е. процесс неполного горения природного газа в кислороде. По этому методу работают уже несколько промышленных установок^(1,2). Однако механизм образования ацетилена в пламени почти совершенно не изучен. Работы Бенедика и Ласло⁽³⁾ и Кидда⁽⁴⁾, в которых в последнее время рассматривался этот вопрос, содержат слишком мало экспериментальных данных.

В настоящей работе изучалось неполное горение метана в кислороде в пламени горелки типа бунзеновской, для чего проводился отбор проб газов в различных точках пламени. Для уменьшения искажения пламени при отборе проб применялись охлаждаемые водой газозаборники с внутренним диаметром 0,2—0,3 мм.

Измерение температуры осуществлялось с помощью платино-платинородиевыми термопарами с диаметром проволок 0,04, 0,15 и 0,5 мм, с последующей экстраполяцией к нулевому диаметру. Заборник и термопары перемещались в пламени с помощью устройства с микрометрическим винтом с точностью отсчета расстояния в 0,01 мм, что обеспечивало возможность получения кривых распределения состава и температуры газов в зоне толщиной 2—3 мм.

Были проведены опыты с открытым и разделенным пламенем при различных соотношениях метана и кислорода в исходной смеси, а также опыты с добавкой к метану пропана.

На рис. 1 представлены результаты анализа продуктов горения, отобранных по вертикальной оси пламени в районе вершины внутреннего конуса при горении смеси, содержащей 43,5% O_2 , 54,8% CH_4 и 1,7% N_2 в горелке с разделенным пламенем. Разделение внутреннего и внешнего конуса осуществлялось при помощи кварцевой насадки диаметром 27 мм и длиной 70 мм. Расход горючей смеси составлял 2,2 л/мин, при этом высота внутреннего конуса составляла 12 мм.

Рассмотрение кривых, приведенных на рис. 1, показывает что большая часть метана и кислорода вступает в реакцию на очень коротком участке

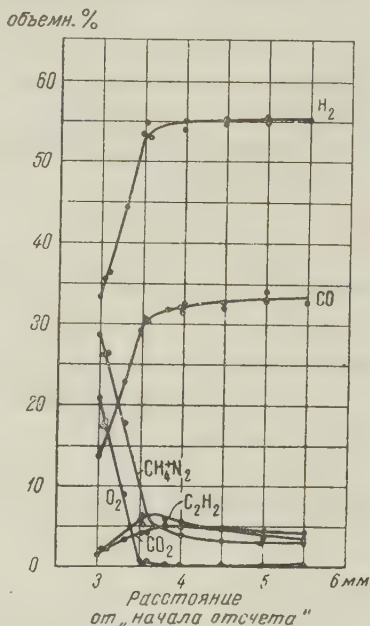


Рис. 1

пламени, от $x = 3,0$ до $x = 3,5$ м (x — расстояние по оси пламени). На этом участке образуются в основном и все продукты реакции CO_2 ; C_2H_2 , CO и H_2 . В действительности зона сгорания, по-видимому, еще уже, так как при введении в пламя пробоотборника неминуемо происходит некоторое искажение фронта горения.

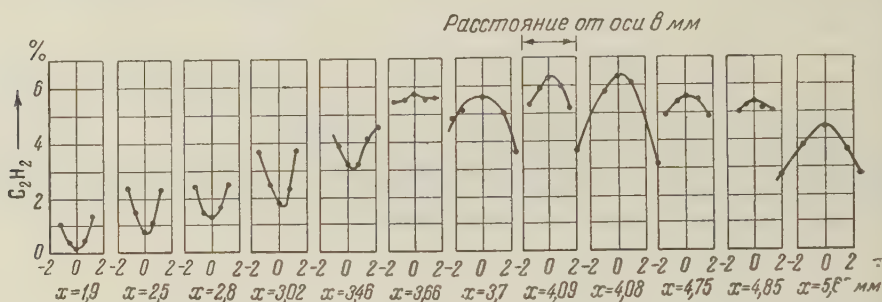


Рис. 2

Аналогичные результаты получаются и при другом составе исходной смеси, причем с увеличением содержания кислорода концентрация ацетилена уменьшается. При сжигании в кислороде смеси метан—пропан концентрация ацетилена в продуктах горения и выход ацетилена в расчете на углерод входящего газа повышаются.

В опытах с нераздельным пламенем наблюдается значительная диффузия внешнего воздуха, которая, искажая результаты, приводит к повышенному содержанию в газе азота и кислородсодержащих компонентов. Поэтому концентрация ацетилена в неразделенном пламени ниже, а концентрация водорода проходит через максимум, тогда как в разделенном пламени наблюдается непрерывный рост содержания водорода.

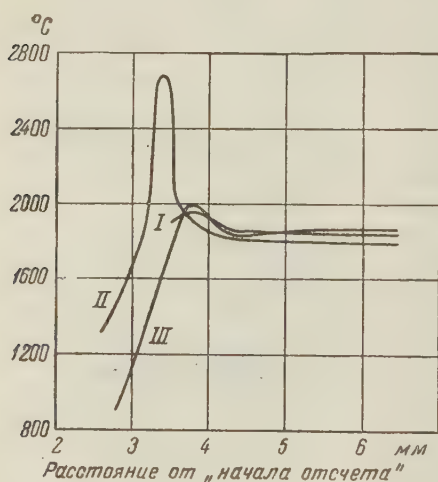


Рис. 3. I — опытная кривая, II — кривая, рассчитанная по равновесию реакции водяного газа, III — кривая, рассчитанная по тепловому балансу

Полученные экспериментальные результаты показывают, что реакция неполного горения метана в кислороде, сопровождаемая значительным образованием ацетилена, заканчивается в основном в зоне шириной в несколько десятых долей миллиметра.

За этой зоной выше вершины внутреннего конуса реакция протекает значительно медленнее. Содержание ацетилена за кислородной зоной несколько увеличивается до достижения максимума, находящегося на расстоянии 0,3—0,4 мм от конца кислородной зоны. Затем содержание ацетилена начинает падать.

Для изучения начальных стадий реакции были проведены опыты, при которых осуществлялось быстрое и одновременное поджигание исходной смеси газов по всему сечению. Для этого на выходе из горелки помещался специальный подогреватель из спирали, свитой из платиновой фольги, которая нагревалась электрическим током до температуры 1100—1200°. Эти опыты показали, что вначале в кислородной зоне образуются только CO , H_2O и CO_2 , образование же ацетилена и этилена из несгоревшей части метана начинается позднее. Таким образом можно сделать вывод, что образование ацетилена происходит в основном в конце кислородной зоны и заканчивается в непосредственной близости по выходе из нее.

На рис. 3 приведена кривая распределения температуры вдоль вертикальной оси пламени (*I*) для смеси, содержащей 57% CH_4 , 41,3% O_2 и 1,6% N_2 . В кислородной зоне температура быстро растет, и затем остается почти постоянной, равной примерно 1850°. На рис. 3 приведены также две кривые, полученные расчетом с использованием опытных данных по составу газа. Кривая *II* получена расчетом по равновесию между компонентами реакции водяного газа (температура определялась по таблицам по значению отношения $\frac{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{H}_2}}$), кривая *III* — по тепловому балансу без учета диссоциации.

Значительное расхождение между кривыми *II* и *I* для значений $x < 3,7$ мм показывает, что в кислородной зоне компоненты реакции водяного газа не находятся в равновесии. Здесь идет преимущественное образование окиси углерода и воды, содержание которых значительно превышает равновесное содержание, соответствующее наблюдаемой температуре. Однако непосредственно за этой зоной кривые *II* и *I* сливаются, что указывает на установление равновесия реакции водяного газа в непосредственной близости от кислородной зоны. Этот результат показывает применимость метода термодинамического расчета процесса образования ацетилена при неполном горении с учетом равновесия реакции водяного газа (⁶).

Для оценки относительной скорости образования различных компонентов реакции на основании полученных экспериментальных результатов были подсчитаны значения градиентов концентрации $\frac{dr}{dx}$. На рис. 4 изображены результаты, относящиеся к изменению концентраций по вертикальной оси пламени. Эти результаты показывают, что в начале кислородной зоны наибольшей скоростью идет образование окиси углерода и воды. Образование ацетилена достигает заметной скорости лишь в конце кислородной зоны и сопровождается возрастанием скорости образования водорода.

Этот результат противоречит механизму, предложенному Бенедиком и Масло (³), по которому ацетилен образуется при взаимодействии формальдегида и метилового спирта. По-видимому, образование ацетилена, сопровождающееся образованием водорода, имеет чисто термический механизм и

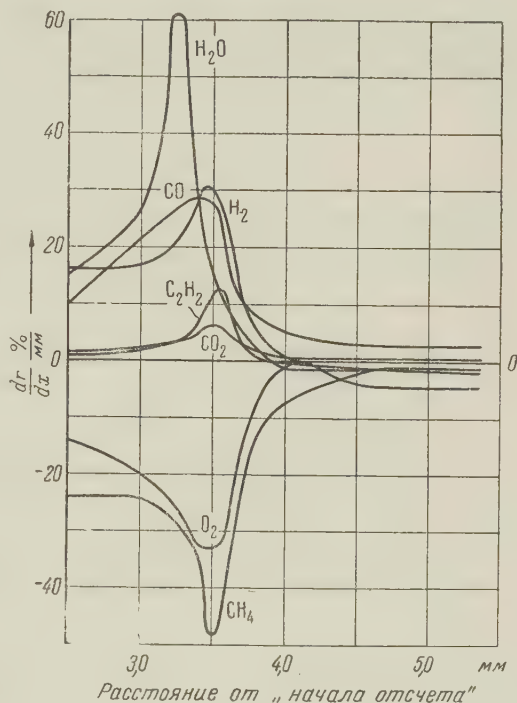


Рис. 4

происходит при взаимодействии молекул метана или соответствующих углеводородных радикалов при достижении достаточно высокой температуры за счет сгорания части метана до CO , H_2O и CO_2 . Правда, надо учитывать, что рост скорости образования водорода в конце кислородной зоны объясняется также и реакцией водяного газа, которая здесь должна идти в направлении $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$. Однако концентрация CO_2 в продуктах горения несколько меньше концентрации водорода, так что одна эта реакция не может привести к образованию всего получающегося водорода.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт природных газов

Поступило
30 XII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ H. Sachsse, Chem. Ing. Techn., 26, 245 (1954). ² E. Bartholome, Chem. Ing. Techn., 26, 253 (1954); Труды 4-го Нефтяного конгресса в Риме, 5, 1956. ³ P. Benedek, A. Laslo, Magyar Kémiai Folyóirat, 57, 372 (1951). ⁴ H. Kydd, J. Am. Chem. Soc., 74, 5536 (1952). П. А. Теснер, ДАН, 95, 1275 (1954); Тр. ВНИИ, в. 1 (1954).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

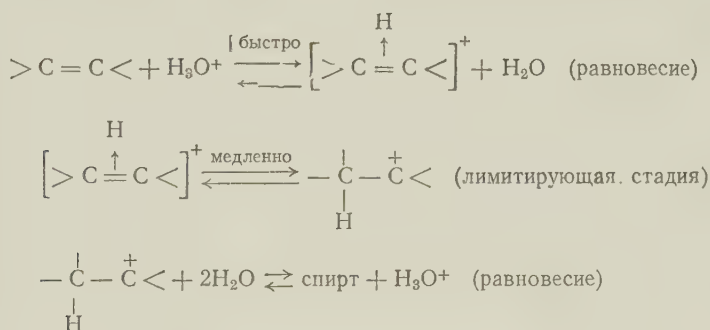
И. И. МОИСЕЕВ и член-корреспондент АН СССР Я. К. СЫРКИН

О МЕХАНИЗМЕ ГИДРАТАЦИИ ОЛЕФИНОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ
СИЛЬНЫХ КИСЛОТ

Гидратация изобутилена ⁽¹⁾, триптена, триметилэтилена, метиленицикло-
бутана ⁽²⁾ в 1—5 М растворах HNO₃ подчиняется уравнению первого по-
рядка. Между наблюдаемой константой скорости реакции *k* и функцией
кислотности Гамметта *H*₀ существует зависимость

$$-\rho H_0 = \lg k + \text{const}, \quad (1)$$

причем коэффициент $\rho \approx 1$ (0,98÷1,11). Выполнение этого уравнения послу-
жило основанием для следующего механизма ⁽¹⁾ гидратации олефинов:



Тепловой эффект первой стадии складывается из теплот следующих про-
цессов: а) десольватация протона — 260 ⁽³⁾; б) присоединение протона
к олефину с образованием π -комплекса Q_x ; в) сольватация образовавшегося
 π -комплекса Q_y ; г) растворение связанной с протоном молекулы воды +
+10 ккал. Для вычисления Q_x в рамках метода МО ЛКАО надо знать вели-
чину резонансного интеграла γ связи между атомами С и Н в π -комплексе.

Можно оценить значение γ приемом, аналогичным примененному Симо-
нетта и Уинстейном ⁽⁴⁾. Для этого рассмотрим изменение интеграла пере-
крывания *S* при приближении протона к π -электронам, которые описывают-
ся чистыми p_z -функциями.

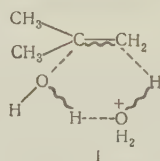
Так как значения p_z -функции максимальны в направлении *z*, то полу-
ченные для каждого расстояния С...Н значения *S'* из таблиц ⁽⁵⁾ умножа-
лись на $\cos \theta$ (θ — угол между осью *z* и прямой, соединяющей атомы С и
Н). Значения $S = S' \cos \theta$ возрастают по мере приближения протона,
достигают максимального значения 0,36 при $R_{CH} = 1,13 \text{ \AA}$ и снижаются при
дальнейшем уменьшении R_{CH} , хотя интеграл S' продолжает возрастать.
Для обычной связи С — Н $\gamma_1 \approx 45$ ккал при $S_1 = 0,69$ ⁽⁶⁾. Используя эти
значения в формуле ⁽⁶⁾ $\gamma = \gamma_1 [S/(1+S)] : [S_1/(1+S_1)]$, находим при
 $S = 0,36$ значение $\gamma = 29,3$ ккал. При этом значении γ и при значении ре-
зонансного интеграла π -связи $>C=C< 20$ ккал энергия двух электронов в

поле трех ядер составит 103 ккал. Выигрыш энергии при присоединении протона к двойной связи с образованием π -комплекса равен $103 - 40 = 63$ ккал. Это значение энергии, вероятно, занижено. Попытка оценки верхней границы этой величины в рамках метода МО с учетом разности потенциалов ионизации олефина и водорода приводит для изобутилена к значению ~ 145 ккал. Теплота сольватации π -комплекса, образующегося из изобутилена, вероятно, близка к теплоте сольватации катиона $N(CH_3)_4^+$ (т. е. ~ 32 ккал⁽³⁾), в котором положительно заряженный атом окружен гидрофобными группами CH_3 .

Приближенные расчеты этой величины по различным методам^(7,8) приводят к значениям от 20 до 39 ккал. Таким образом, тепловой эффект первой стадии составит: $-80 - 180 + 145 + 39 + 10 = -66$ ккал. Для решения вопроса о тепловом эффекте второй стадии необходимо знать теплоту образования карбониевого иона из изобутилена и протона. В рамках того же приближения можно показать, что комплекс олефина с протоном, в котором протон смещен к одному из углеродных атомов связи $>C = C<$, выгоднее симметричного π -комплекса, и превращение второго в первый сопровождается выигрышем более 30 ккал. По термодинамическим данным⁽⁹⁻¹¹⁾ теплота присоединения несольватированного протона к газообразному изобутилену с образованием карбониевого иона составляет 194 ± 2 ккал. Таким образом, карбониевый ион оказывается устойчивее π -комплекса, и превращение первого во второй сопровождается затратой ~ 50 ккал. Однако для выполнения зависимости⁽¹⁾ в трактовке Гамметта⁽¹²⁾ необходимо предположить, что лимитирует не первая стадия, требующая затраты 66 ккал, а вторая стадия, идущая с выделением тепла. Очевидно, что такие представления нельзя считать обоснованными. Если даже предположить, что энергия активации первой стадии равна ее тепловому эффекту, и учесть, что энергия активации наиболее медленной второй стадии должна быть хотя бы немного больше энергии активации первой стадии, то можно видеть, что энергия активации всей реакции в целом близка к удвоенному значению теплового эффекта первой стадии, т. е. -130 ккал, что находится в противоречии с экспериментальным значением $\Delta H^\ddagger = 13 - 17$ ккал⁽²⁶⁾ для газообразных олефинов. Используя значение 194 ккал для теплоты присоединения протона к газообразному изобутилену, легко видеть, что образование сольватированного $(CH_3)_3C^+$ в растворе из газообразного олефина и иона оксония потребует затраты 17—20 ккал, что в пределах точности оценки этой величины совпадает с экспериментальным значением энергии активации реакции. Таким образом, в случае изобутилена возможно протекание реакции через карбониевый ион. Однако отсутствие взаимопревращения 2-метилбутилена-2 и 2-метилбутилена-1 в условиях, когда дегидратация не имеет места, исключает механизм с участием карбониевого иона в качестве промежуточного вещества, находящегося в равновесии с исходными⁽¹³⁾. Вместе с тем близость значений ΔH^\ddagger и ΔS^\ddagger для всех этих олефинов и наличие одних и тех же закономерностей в кинетике^(1,2) наводит на мысль, что гидратация этих олефинов и изобутилена протекает по одному механизму. Теплоты образования карбониевых ионов при присоединении протона к газообразному олефину, полученные из круговых циклов, составляют: для $C_2H_5^+$ 149 ккал, $(CH_3)_2CH^+$ 179 ккал, $(CH_3)_3C^+$ 194 ккал. Таким образом, если бы реакция протекала через активированный комплекс — карбониевый ион, то энергии активации изобутилена и пропилена отличались бы примерно на 15 ккал, опытная же разность теплот активации составляет 3,2 ккал⁽¹⁴⁾. Не представляется также вероятным, что ΔH^\ddagger для этилена будет больше энергии активации изобутилена на 45 ккал. Уменьшение разности экспериментальных значений для олефинов не может быть объяснено

* Теплоты образования карбониевых ионов из газообразных этилена, пропилена, изобутилена и протона вычислены из термодинамических данных⁽⁹⁻¹¹⁾ для цикла, включающего гидрирование олефина и дегидрирование получающегося при этом углеводорода через стадии образования радикала и ионизации этого радикала с образованием карбониевого иона.

разностью теплот сольватации соответствующих карбониевых ионов*. Заметим также, что в случае пропилена между значением теплоты образования карбониевого иона в растворе из газообразного олефина и H_3O^+ и экспериментальным значением ΔH^\ddagger имеет место разрыв, превосходящий по ошибке в определении теплоты образования карбониевого иона, а в случае этилена реакция через карбониевый ион невозможна. Более вероятным механизмом этой реакции в водных растворах нам представляется механизм через переходное состояние, изображенное схемой I. В поле шести центров переходного комплекса двигаются шесть электронов, что обеспечивает снижение энергии активации, этому способствует также положительный заряд на оксониевом кислороде. Мы считаем существенным, что в одном акте здесь совмещены «стадии» передачи протона от H_3O^+ к молекуле олефина, образования алкоксониевого иона и регенерации H_3O^+ . Возможно также, что



в переходном комплексе H_3O^+ , олефин и молекула H_2O расположены открытой цепочкой, что приводит к образованию алкоксониевого иона и воды. В. И. Цветкова (¹⁴) отметила, что кинетические закономерности, наблюдаемые при гидратации в воднодиоксановых растворах (¹⁵) и концентрированных растворах кислот (¹⁴), не могут быть удовлетворительно объяснены без учета того, что в переходный комплекс включена молекула воды. Кроме того, постадийные механизмы требуют дополнительных допущений, не согласующихся с экспериментальными данными и теоретическими доводами. Так, например, из механизма Тафта (¹) следует, что константа равновесия может быть выражена через отношение констант прямой и обратной реакции — лишь в момент равновесия, что противоречит опыту (¹⁴). Вместе с тем по механизму Цветковой (¹⁴) лимитирующей стадией является реакция карбониевого иона или π -комплекса с молекулой воды, что трудно понять в свете имеющихся данных об энергетике этой реакции (⁸). В концентрированных растворах кислот возможно предварительное образование между олефином и молекулой кислоты (а не протоном) π -комплекса, который по строению близок к ионной паре. В связи с обсуждением механизма реакции в водных растворах кислот отметим, что значения H_0 на отдельных интервалах или в широких пределах концентраций могут удовлетворительно передаваться, помимо выражения $H_0 = -\lg(a_{\text{H}^+} f_{\text{B}}/f_{\text{BH}^+})$, другими функциональными зависимостями (^{16–18}). В связи с этим трактовка кинетических данных становится иногда неоднозначной, как это отметили А. И. Гельштейн, Г. Г. Щеглова и М. И. Темкин (¹⁹) при изучении распада муравьиной кислоты. С. Г. Энтелис (²⁰) считает, что зависимость (1) может сохраниться и в том случае, когда реакцию лимитирует стадия взаимодействия SH^+ с нейтральной молекулой (например, стадия $\text{SH}^+ + \text{H}_2\text{O}$) при условии $a_{\text{H}_2\text{O}} f_{\text{SH}^+}/f_{\text{M}^\ddagger} = \text{const}$ (f_{M^\ddagger} — коэффициент активности переходного состояния M^\ddagger).

Можно показать, что в этом случае зависимость (1) будет выполняться также при условии $a_{\text{H}_2\text{O}} f_{\text{S}}/f_{\text{M}^\ddagger} = \text{const}$ или $\lg(a_{\text{H}_2\text{O}} f_{\text{S}}/f_{\text{M}^\ddagger}) = \alpha + \beta H_0 (f_{\text{M}_0^\ddagger} -$

* По данным Франклина (¹⁰) разность теплот образования газообразных втор.- C_3H_7^+ и трет.- C_4H_9^+ составляет 22 ккал, а в водном растворе 16 ккал. По формуле Кондратьева Соколова (⁸) разность теплот сольватации этих ионов составляет 4 ккал. С учетом этой цифры и принятых здесь теплот образования газообразных ионов разница в ΔH^\ddagger должна составить ~ 10 ккал в разбавленном водном растворе и возрастать, стремясь к значению 15 ккал, при повышении концентрации кислоты

коэффициент активности комплекса $M_0^{\#}$, который отличается от активированного комплекса $M_+^{\#}$ только тем, что не содержит протона). Аналогично может быть показано, что реакция, в активном комплексе которой участвуют две молекулы воды, подчиняется уравнению $k = k_0 h_0 f_s a_{H_2O}^2 / f_{M_0^{\#}}$.

$M_0^{\#}$ в этом случае отвечает стехиометрический состав $S \cdot 2H_2O$. Легко видеть, что характер кинетической зависимости сохраняется независимо от того, предшествует ли сольватация передаче протона комплексу реагирующих молекул или, наоборот, сольватация следует за протонированием. В зависимости от соотношения между коэффициентами активностей, входящими в уравнения для константы скорости реакции, могут выполняться либо уравнение (1), либо

$$k'_0 = k'_0 [H_3O^+], \quad (2)$$

либо, наконец, промежуточные зависимости.

На основании зависимости (1) или (2) в общем случае можно лишь утверждать, что переходный комплекс содержит молекулу субстрата и протон, но нельзя ничего сказать о наличии других частиц. Тем более нельзя определить, с какой из составных частей комплекса связан протон.

Московский институт
тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступило
28 I 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. W. Taft, J. Am. Chem. Soc., **74**, 5372 (1952). ² а) R. W. Taft, E. L. Purlee, P. Riesz, C. A. De Fazio, J. Am. Chem. Soc., **77**, 1584 (1955); б) J. B. Levy, R. W. Taft, D. Aaron, L. P. Hammett, J. Am. Chem. Soc., **75**, 3955 (1955).
- ³ К. Б. Яцимирский, Термохимия комплексных соединений, М., 1951., ⁴ M. Simonetta, S. Winstein, J. Am. Chem. Soc., **76**, 18 (1954). ⁵ R. S. Mulliken, C. A. Rieke, D. Orloff, H. Orloff, J. Chem. Phys., **17**, 1248 (1949). ⁶ R. S. Mulliken, J. Am. Chem. Soc., **72**, 4493 (1950). ⁷ К. П. Мищенко, А. М. Сухотин, ЖФХ, **27**, 26 (1953). ⁸ В. Н. Кондратьев, Н. Д. Соколов, ЖФХ, **29**, 1265 (1955). ⁹ Т. Котрелл, Прочность химических связей, М., 1956. ¹⁰ J. L. Franklin, Trans. Farad. Soc., **48**, 448 (1952). ¹¹ A. G. Evans, Trans. Farad. Soc., **42**, 719 (1946); D. P. Stevenson, Discuss. Farad. Soc., **10**, 35 (1951). ¹² L. P. Hammett, Physical Organic Chemistry, N. Y., 1940. ¹³ J. B. Levy, R. W. Taft, L. P. Hammett, J. Am. Chem. Soc., **75**, 1253 (1953). ¹⁴ В. И. Цветкова, Диссертация, Инст. хим. физ. АН СССР, 1956. ¹⁵ G. R. Lucas, L. P. Hammett, J. Am. Chem. Soc., **64**, 1938 (1942). ¹⁶ H. G. Kuivila, J. Phys. Chem., **59**, 1028 (1955). ¹⁷ N. C. Deno, R. W. Taft, J. Am. Chem. Soc., **76**, 244 (1954); J. C. D. Brand, J. Chem. Soc., **1950**, 997. ¹⁸ N. C. Deno, J. J. Jaruzelski, A. Schriesheim, J. Am. Chem. Soc., **77**, 3044 (1955). ¹⁹ А. И. Гельбштейн, Г. Г. Щеглова, М. И. Темкин, ЖФХ, **30**, 2267 (1956). ²⁰ С. Г. Энтелис, Диссертация, Инст. хим. физ. АН СССР, 1955.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

К. В. НЕЛЬСОН и И. Я. ПОДДУБНЫЙ

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ЦЕПЕЙ
ПОЛИИЗОПРЕНОВ ПО ИНФРАКРАСНЫМ СПЕКТРАМ ПОГЛОЩЕНИЯ**

(Представлено академиком В. А. Каргиным 2 II 1957)

В общей проблеме синтеза каучуков с заданными свойствами существенное место занимает изучение влияния условий полимеризации на строение и пространственную конфигурацию основного звена молекулярных цепей. В настоящей работе методом инфракрасных спектров изучалась микроструктура ряда полиизопреновых каучуков. Исследовались полиизопрены, полученные каталитической полимеризацией (СКИ), приближающиеся по основным физико-механическим свойствам к натуральному каучуку (1), эмульсионные полиизопрены (СЭИ), полученные полимеризацией под влиянием свободных радикалов (2).

При полимеризации изопрена возможно образование четырех разных структур звеньев макромолекул, отличающихся как по положению двойной связи относительно основной цепи, так и по пространственной конфигурации атомов относительно двойной связи: 1,2; 3,4; цис-1,4 и транс-1,4. Количественное определение содержания в полимерной цепи каждой из указанных структур, совокупность которых называют микроструктурой полимера, производилось по спектрам поглощения в инфракрасной области (800 см^{-1} — 1000 см^{-1}) методом, описанным ранее (3).

В качестве эталонных веществ использовались: натуральный каучук (полоса 841 см^{-1}) и гуттаперча (полоса 845 см^{-1}), для определения содержания в полимерной цепи цис-1,4- и транс-1,4-конфигураций, гептен-1 (полоса 909 см^{-1}) и 2,3,3-триметилбутен-1 (полоса 887 см^{-1}).

Микроструктура каучука СКИ исследовалась на ряде образцов, полученных при определенной температуре полимеризации. Для эмульсионного полиизопрена СЭИ изучалось влияние температуры полимеризации (T_p) на микроструктуру; в связи с этим исследовались образцы этого полимера, полученные при температурах от -47° до $+50^\circ$ (см. табл. 1).

Из данных табл. 1 следует, во-первых, что все исследованные нами образцы каучука СКИ характеризуются высоким содержанием цис-1,4-конфигураций, достигающим 75% от общего числа 1,4-звеньев молекулярных цепей. Приведенные данные показывают кроме того, что наличие небольших боковых ответвлений в этом полимере обусловлено в основном присоединениями в положении 3,4 (изопропенильные группы); число звеньев, построенных в 1,2-положении, в этом полимере мало (1—1,5%).

Полученные нами результаты исследования структуры эмульсионных полиизопреновых каучуков, синтезированных при различных температурах, свидетельствуют, что температура полимеризации оказывает известное влияние на микроструктуру этих полимеров. Так, в каучуках, полученных при температурах от -47° до 0° , звенья 1,4 молекулярной цепи построены полностью в транс-положении; дальнейшее повышение температуры полимеризации приводит к появлению некоторого количества цис-1,4-звеньев, монотонно возрастающего с увеличением температуры полимеризации и достигающего 8% при температуре процесса $+50^\circ$. При этом во всем иссле-

дованном интервале температур полимеризации содержание звеньев 1, и 3,4 в полимерных цепях сохраняет практически постоянное значение.

На основании приведенных в табл. 1 данных по микроструктуре образцов эмульсионного изопренового каучука, полученных при различных температурах, используя уравнения Аррениуса — Эйринга ⁽⁴⁾, мы получили общее аналитическое выражение, которое позволяет произвести расчет относительного содержания соответствующих элементов микроструктуры для любых температур полимеризации.

В рассматриваемом случае уравнение Аррениуса — Эйринга для удельных скоростей образования соответствующих компонент микроструктуры запишется в виде:

$$K_{1,2} = \frac{RT}{Nh} \exp \left[\frac{\Delta S_{1,2}}{R} \right] \exp \left[-\frac{\Delta H_{1,2}}{RT} \right]; \quad (1)$$

$$K_{3,4} = \frac{RT}{Nh} \exp \left[\frac{\Delta S_{3,4}}{R} \right] \exp \left[-\frac{\Delta H_{3,4}}{RT} \right]; \quad (2)$$

$$K_{\text{цис}} = \frac{RT}{Nh} \exp \left[\frac{\Delta S_{\text{ц}}}{R} \right] \exp \left[-\frac{\Delta H_{\text{ц}}}{RT} \right]; \quad (3)$$

$$K_{\text{транс}} = \frac{RT}{Nh} \exp \left[\frac{\Delta S_{\text{т}}}{R} \right] \exp \left[-\frac{\Delta H_{\text{т}}}{RT} \right]. \quad (4)$$

Здесь ΔH и ΔS , соответственно, теплота и энтропия активации, h — постоянная Планка.

Учитывая, что $\frac{K_i}{K_j} = \frac{C_i}{C_j}$ (где K_i и K_j константы скорости реакции, а C_i и C_j концентрации соответствующих конфигураций), получим:

$$\frac{C_{3,4}}{C_{1,2}} = \exp \left[\frac{1}{R} (\Delta S_{3,4} - \Delta S_{1,2}) + \frac{1}{RT} (\Delta H_{1,2} - \Delta H_{3,4}) \right]; \quad (5)$$

$$\frac{C_{\text{ц}}}{C_{1,2}} = \exp \left[\frac{1}{R} (\Delta S_{\text{ц}} - \Delta S_{1,2}) + \frac{1}{RT} (\Delta H_{1,2} - \Delta H_{\text{ц}}) \right]; \quad (6)$$

$$\frac{C_{\text{т}}}{C_{1,2}} = \exp \left[\frac{1}{R} (\Delta S_{\text{т}} - \Delta S_{1,2}) + \frac{1}{RT} (\Delta H_{1,2} - \Delta H_{\text{т}}) \right]. \quad (7)$$

Вводя обозначения: $\Delta S_i - \Delta S_j = {}^iS_j$, $\Delta H_i - \Delta H_j = {}^iH_j$, легко получить общее выражение для концентраций любых компонентов микроструктуры в зависимости от температуры полимеризации:

$$C = 100 \left[1 + \sum \exp \left(\frac{{}^iS_i}{R} + \frac{{}^iH_j}{RT} \right) \right]^{-1}. \quad (8)$$

Определенные нами из экспериментальных данных (из графиков $\ln \frac{C_i}{C_j} = f(T_p)$ — табл. 1) разности энтропии и теплоты активации имеют следующие значения:

$$\Delta H_{\text{т}} - \Delta H_{\text{ц}} = -5000 \frac{\text{кал}}{\text{моль}}, \quad \Delta S_{\text{т}} - \Delta S_{\text{ц}} = -11,0 \text{ энтр. ед.} \left[\frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot \text{град}} \right];$$

$$\Delta H_{\text{т}} - \Delta H_{1,2} = -400 \frac{\text{кал}}{\text{моль}}, \quad \Delta S_{\text{т}} - \Delta S_{1,2} = 3,6 \text{ энтр. ед.};$$

$$\Delta H_{\text{т}} - \Delta H_{3,4} = -600 \frac{\text{кал}}{\text{моль}}, \quad \Delta S_{\text{т}} - \Delta S_{3,4} = 3,6 \text{ энтр. ед.};$$

$$\Delta H_{1,4} - \Delta H_{1,2} = -150 \frac{\text{кал}}{\text{моль}}, \quad \Delta S_{1,4} - \Delta S_{1,2} = 4,6 \text{ энтр. ед.}$$

Таким образом, в рассматриваемом интервале температур полимеризации (от -47 до $+50^\circ$) образование транс-конфигураций энергетически

более выгодно, чем цис-конфигураций. Что касается роста цепи в положении 1,4 по сравнению с 1,2 присоединениями, то значения теплоты и энтропии активации благоприятствуют образованию основной цепочки с внутренними двойными связями $C = C$.

Весьма существенной характеристикой структуры полимерной цепи с точки зрения ее регулярности является тип соединения звеньев 1,4 по признаку «голова к хвосту» или «голова к голове». Спектроскопические данные по относительному содержанию в макромолекуле 1,2- и 3,4-компонентов микроструктуры позволили выяснить этот вопрос для исследованных нами изопреновых каучуков. При этом было сделано естественное допущение, что при присоединении мономерных звеньев в положении 1,4 раскрытие «хвостовых» (между 3-м и 4-м углеродными атомами) или «головных» (между 1-м и 2-м атомами) двойных связей осуществляется с такой же вероятностью, как и в процессе роста, сопровождающемся образованием боковых групп. Следовательно, по относительному содержанию 1,2- и 3,4-присоединений можно судить о регулярности молекулярных цепей с точки зрения построения их по типу «голова к хвосту» и «голова к голове».

Как следует из экспериментальных результатов, приведенных в табл. 1, содержание 1,2- и 3,4-присоединений в эмульсионных изопреновых каучуках оказалось примерно одинаковым, а в каучуках СКИ, соответственно, 1% и 6%. Это приводит к заключению, что в то время как молекулярные цепи эмульсионных полиизопренов состоят из беспорядочно чередующихся транс-1,4-звеньев равновероятно соединенных в положениях «голова к хвосту» и «голова к голове», макромолекулы каучука СКИ представляют собой преимущественно регулярные цепочки, состоящие в основном из звеньев цис-1,4, соединенных в положении «голова к хвосту». Последнее обуславливает способность изопреновых каучуков СКИ к кристаллизации при растяжении.

Таблица 1

Микроструктура полиизопренов СКИ и СЭИ разных типов присоединения

Тип каучука	№ образца	Темп. полимериз., °C	1,2	3,4	цис-1,4	транс-1,4	Тип каучука	№ образца	Темп. полимериз., °C	1,2	3,4	цис-1,4	транс-1,4
			процентов							процентов			
СКИ	1	—	1	6	65	28	СЭИ	—	—47	8	6	0	86
	2	—	1,5	6	64,5	28		—	—35	8	5	0	87
	3	—	2	6	66	26		—	—25	7	4	0	89
	4	—	1	6	70	23		—	+ 5	7	5	1	87
	5	—	1,5	6,5	65	27		—	+30	7	5	5	83
	6	—	2	5,5	66	26,5		—	+40	7	5	6	82
	7	—	1	7	68	24		—	+50	7	5	8	80
	8	—	1	6	70	23							

«голова к хвосту» и «голова к голове», макромолекулы каучука СКИ представляют собой преимущественно регулярные цепочки, состоящие в основном из звеньев цис-1,4, соединенных в положении «голова к хвосту». Последнее обуславливает способность изопреновых каучуков СКИ к кристаллизации при растяжении.

Поступило
30 I 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. А. Коротков, К. Б. Пиотровский, Д. П. Ферингер, ДАН, 110, 89 (1956). ² Г. П. Белонковская, Б. А. Долгопоск, Е. И. Тинякова, Тез. докл. 9 Конфер. по высокомолекулярным соединениям, январь 1957 г., Изд. АН СССР, 1956, стр. 18. ³ К. В. Нельсон, Изв. АН СССР, сер. физ., № 6, 741 (1954). ⁴ С. Глесс-тон, К. Лейдлер, Г. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакций, ИЛ, 1948.

Р. М. ПЕРСКАЯ и И. А. ЗАЙДЕНМАН

О ЖИДКОСТНЫХ ДИФфуЗИОННЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинм 11 II 1957)

Применение жидкостных диффузионных электродов перспективно для создания химических источников тока и проведения непрерывных процессов электролиза (¹⁻³). С целью выяснения основных закономерностей работы таких электродов нами было предпринято теоретическое и экспериментальное исследование некоторых вопросов их макрокинетики, определяемого распределением плотности тока в порах. В отличие от проблем, рассмотренных ранее (⁴⁻⁷), проблема распределения тока в жидкостном диффузионном электроде во всех практически применимых случаях требует, во-первых, учета конечной толщины электрода и, во-вторых, учета изменения концентраций реагирующих веществ по толщине электрода. В настоящем сообщении рассматриваются только плоские металлические диффузионные электроды с равномерной пористостью (электрическое сопротивление металла полагается равным нулю по сравнению с сопротивлением электролита в порах).

Основное уравнение распределения тока для таких электродов имеет вид

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = pR_s i(\varphi, c), \quad (1)$$

где φ — поляризация электрода в точках, отстоящих на расстояние x от его границы (здесь и в дальнейшем x отсчитывается в направлении протока электролита от тыльной к поляризуемой стороне электрода); p — периметр пор, постоянный в любом сечении $x = \text{const}$; R_s — погонное сопротивление электролита в порах, т. е. сопротивление на 1 см толщины электрода; i — истинная плотность тока на поверхности пор в точке x ; c — концентрации активного вещества в точке x .

В практически важных случаях жидких окислительно-восстановительных систем на диффузионном электроде поляризационная характеристика электрода определяется только концентрационными изменениями по толщине электрода ξ и активационной поляризацией η . Таким образом, плотность тока в точке x может быть представлена в виде

$$i = j_0^0 (c_B^0)^{1-\alpha} (c_O^0)^\alpha \left[\frac{c_B^x}{c_B^0} \exp\left(\frac{\alpha\varphi nF}{RT}\right) - \frac{c_O^x}{c_O^0} \exp\left(\frac{-(1-\alpha)\varphi nF}{RT}\right) \right], \quad (2)$$

где $j_0^0 (c_B^0)^{1-\alpha} (c_O^0)^\alpha = j_0$ — ток обмена для данной электродной реакции в точке $x = 0$; $\varphi = \xi + \eta$ — поляризация электрода в точке x .

Выражая концентрации восстановителя и окислителя в точке x (c_B^x и c_O^x) через концентрации в исходном растворе: $c_B^x = c_B^0 - I_x c_B^0 / I_{da}$ и $c_O^x = c_O^0 + I_x c_O^0 / I_{dk}$, где предельные анодный (I_{da}) и катодный (I_{dk}) токи зависят от скорости потока («расхода») Q , концентраций c^0 и электрохимического эквивалента (ε) реагирующего вещества: $I_{da} = c_B^0 Q / \varepsilon$ и $I_{dk} =$

$= c_0^0 Q / \varepsilon$ и из (2), и учитывая, что, согласно закону Ома, для электролита в порах $I_x = p \int_0^x i dx = \frac{1}{R_3} \frac{d\varphi}{dx}$, получаем основное уравнение распределения тока в плоском жидкостном диффузионном электроде:

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = pR_3 j_0 \left[\left(1 - \frac{1}{R_3 I_{da}} \frac{d\varphi}{dx} \right) \exp \left(\frac{\alpha \varphi n F}{RT} \right) - \left(1 + \frac{1}{R_3 I_{dk}} \frac{d\varphi}{dx} \right) \exp \left(\frac{-(1-\alpha) \varphi n F}{RT} \right) \right]. \quad (3)$$

В качестве граничных условий для электрода толщины L можно принять

$$\left. \frac{d\varphi}{dx} \right|_{x=0} = 0; \quad \left. \frac{d\varphi}{dx} \right|_{x=L} = R_3 I, \quad (4)$$

где $I = I_{x=L}$ — суммарный ток, текущий через электрод.

Вместо (4) иногда удобнее принять условия

$$\varphi|_{x=0} = \varphi_0; \quad \varphi|_{x=L} = P, \quad (5)$$

где величины поляризации на обеих поверхностях электрода φ_0 и P легко поддаются экспериментальному определению.

При малых I , когда можно принять $\exp(\alpha \varphi n F / RT) = 1 + \alpha \varphi n F / RT$ и $\exp[-(1-\alpha) \varphi n F / RT] = 1 - (1-\alpha) \varphi n F / RT$, решение уравнения (3) с граничными условиями (4) дает возможность вычислить начальное поляризационное сопротивление электрода

$$R_D = \lim_{I \rightarrow 0} \left(\frac{d\varphi}{dI} \right)_{x=L} = \lim_{I \rightarrow 0} \left(\frac{dP}{dI} \right).$$

Получаем

$$R_D = \frac{RT}{2nF} \left(\frac{1}{I_{da}} + \frac{1}{I_{dk}} \right) + \sqrt{\left(\frac{RT}{2nF} \right)^2 \left(\frac{1}{I_{da}} + \frac{1}{I_{dk}} \right)^2 + \frac{R_3 RT}{p j_0 n F}} \times \\ \times \operatorname{cth} \left(L \sqrt{\frac{p^2 j_0^2}{4} \left(\frac{1}{I_{da}} + \frac{1}{I_{dk}} \right)^2 + \frac{p R_3 j_0 n F}{RT}} \right). \quad (6)$$

При $Q \rightarrow \infty$ I_{da} и $I_{dk} \rightarrow \infty$ и фактор, определяющий концентрационную поляризацию по толщине электрода, $\frac{RT}{nF} \left(\frac{1}{I_{da}} + \frac{1}{I_{dk}} \right) \rightarrow 0$, тогда

$$R_D \rightarrow \frac{R_3 \operatorname{cth}(aL)}{a}, \quad (7)$$

где $a = \sqrt{p R_3 j_0 n F / RT}$, т. е. R_D определяется только активационной поляризацией.

Для проверки основных закономерностей, вытекающих из уравнений (3) и (6), были экспериментально исследованы зависимости вольт-амперных характеристик от расхода и концентрации активных веществ для окислительно-восстановительных систем $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ и $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ в 1 N H_2SO_4 при 25°.

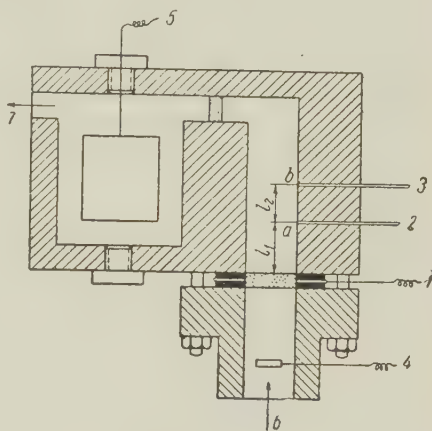


Рис. 1. Схема измерительной ячейки. 1 — диффузионный электрод, 2, 3 — капилляры, ведущие к $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ -электродам; 4 — Pt-электрод сравнения; 5 — вспомогательный электрод для поляризации; 6 — вход электролита; 7 — выход электролита

Диффузионный электрод — пористый диск толщиной 1 мм — изготовлен из платинового порошка металлокерамическим способом. Измерительная ячейка (рис. 1) была выполнена из оргстекла. Измерение поляризации производилось компенсационным методом с точностью $\pm 0,1$ мВ.

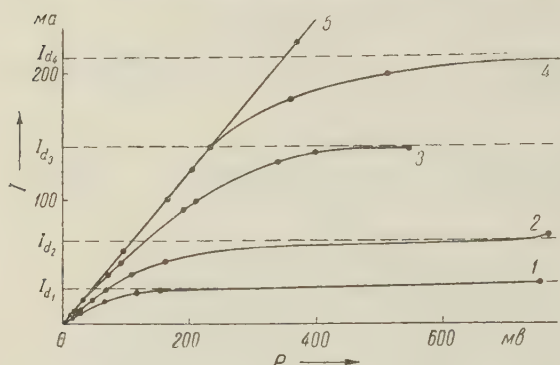


Рис. 2

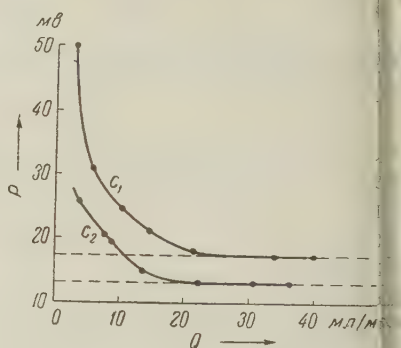


Рис. 3

Рис. 2. Кривые $P = f(I)$ для разных Q при $c_v^0 \approx c_0^0 = 0,005 N$ (Fe^{2+}/Fe^{3+} в $1N H_2SO_4$). $1 - Q = 5$; $2 - Q = 8,8$; $3 - Q = 20$; $4 - Q = 30$; $5 - Q = 60$ мл/мин; I_d — теоретические значения предельного тока для соответствующих расходов

Рис. 3. Зависимость P от Q при $I = const$ для двух различных концентраций ($c_2 > c_1$). Система Fe^{2+}/Fe^{3+} в $1 N H_2SO_4$

Поляризация измерялась с обеих сторон электрода — на выходе электролита из электрода («фронтальная поляризация» P) и на входе электролита в электрод («тыльная поляризация» φ_0). Величина P определялась с по-

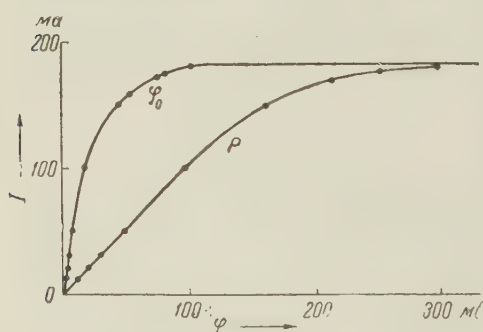


Рис. 4. Зависимость P и φ_0 от I . Pt-электрод (1 см^2) в растворе Fe^{2+}/Fe^{3+} (по $0,005 N$ в $1 N H_2SO_4$); $Q = 2,3$ мл/мин

мощью двух электродов сравнения (Hg/Hg_2SO_4 в $1 N H_2SO_4$), капилляры которых вводились в ячейку в точках a и b (рис. 1).

Расстояния l_1 и l_2 были точно измерены, что давало возможность вычислять поправку на омическое падение потенциала вне диффузионного электрода $\Delta\varphi_{ом} = [(\varphi_2 - \varphi_1) - (\varphi_2^0 - \varphi_1^0)] l_1/l_2$, где φ_1, φ_2 — потенциалы поляризованного диффузионного электрода соответственно относительно 1-го и 2-го электродов сравнения; φ_1^0, φ_2^0 — потенциалы диффузионного электрода без тока относительно тех же

электродов сравнения. Для измерения φ_0 в качестве электрода сравнения служил равновесный окислительно-восстановительный электрод — Pt-пластинка в исходном растворе электролита.

В результате измерений было установлено:

1. Окислительно-восстановительные реакции на диффузионном электроде сопровождаются ярко выраженным предельным током (рис. 2).

2. Величина предельного тока I_d соответствует полному (100%) восстановлению окисленной формы или окислению восстановленной формы, т. е. прямо пропорциональна расходу и концентрации активного вещества: $I_d = FcQ$, где F — постоянная Фарадея в соответствующих единицах.

3. Участки поляризационных кривых в области токов $I < 0,5 I_d$ имеют прямолинейный характер, причем линейность сохраняется для величин поляризации, значительно превышающих $2RT/F = 51,2$ мВ при 25° .

4. Наклон линейной части поляризационной кривой $R_D = P/I$ зависит от расхода и концентрации активного вещества (рис. 2 и 3). При постоянной концентрации с увеличением Q наклон кривых стремится к пределу, который достигается при определенном — «предельном» — расходе $Q_{\text{п}}$. Величина $Q_{\text{п}}$ достигается тем раньше, чем больше концентрация активного вещества.

5. Кривая тыльной поляризации $\varphi_0 = f(I)$ повторяет характер кривой фронтальной поляризации (рис. 4), причем $\varphi_0 < P$. При уменьшении c и Q разлчие между φ_0 и P уменьшается, а фронтальная плотность тока i_L , легко вычисляемая из $\eta = \varphi - \xi$, увеличивается, т. е. происходит перераспределение плотности тока внутри электрода. Это можно объяснить образованием (в результате протекания внутри пор электродной реакции и возникновения градиента концентраций) короткозамкнутого концентрационного элемента, у которого направление тока разряда в порах совпадает с направлением тока поляризации. При уменьшении c и Q на фронтальной поверхности жидкостного диффузионного электрода ($x = L$) из плотности тока внешней поляризации вычитается, а на тыльной поверхности электрода ($x = 0$) прибавляется все возрастающая плотность тока саморазряда этого концентрационного элемента. При этом, разумеется, общая истинная плотность тока все время удовлетворяет во всех точках основному уравнению распределения тока (3).

6. При большом увеличении c и Q величина предельного тока становится меньше теоретической. Эти области мы в настоящем сообщении не рассматриваем.

Полученные экспериментальные данные по зависимости вольт-амперных характеристик электродов от расходов и концентраций качественно и количественно согласуются с выводами, вытекающими из формул (6) и (7).

Из изложенного выше следует, что измерение $(R_D)_{\text{пред}}$ для растворов различных веществ на одном и том же электроде позволяет определять относительные величины токов обмена. В силу прямолинейности больших участков вольт-амперных характеристик для этого достаточно замерить одну точку $P = f(I)$ для достаточно большого расхода.

В заключение пользуемся случаем выразить благодарность А. Н. Фрумкину и Н. С. Лидоренко за помощь и ряд советов при выполнении этой работы.

Государственный союзный научно-исследовательский
элементо-электроугольный институт

Поступило
5 II 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ G. W. Heise, Trans. Electrochem. Soc., **75**, 147 (1939). ² A. Schmid, Final Report BJOS, Item 31 (1945). ³ И. Э. Бауслит, Г. З. Кирьяков, В. В. Стендер, Изв. АН КазССР, сер. хим., **20**, № 2 (1948). ⁴ В. С. Даниель-Бек, ЖФХ, **22**, 697 (1948). ⁵ А. Н. Фрумкин, ЖФХ, **23**, 1477 (1949). ⁶ О. С. Ксенжек, В. В. Стендер, ДАН, **107**, № 2 (1956). ⁷ J. J. Coleman, Trans. Electrochem. Soc., **90**, 545 (1946). ⁸ K. Vetter, Zs. phys. Chem., **194**, 284 (1950).

Е. И. ПОКРОВСКИЙ и М. В. ВОЛЬКЕНШТЕЙН

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА МЕТОДОМ ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРОВ

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 13 II 1957)

Образцы изотактического полипропилена, полученные различными методами, изучались в виде пленок толщиной 0,2 мм. Пленки изготовлялись путем плавления полимера и прессования расплава между двумя пластинами из каменной соли. Инфракрасные спектры поглощения измерялись на спектрометре ИКС-11 с призмами из NaCl и LiF в области $700\text{--}3000\text{ см}^{-1}$. Спектры измерялись по точкам, а также с помощью самописца ЭПП-09. Для измерений при различных температурах (в интервале $20\text{--}200^\circ$) был применен электрический обогрев.

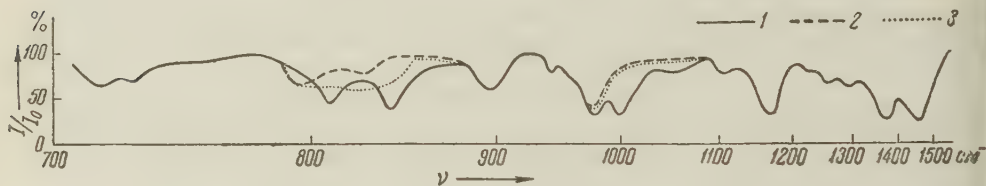


Рис. 1. Инфракрасный спектр поглощения полипропилена: 1 — изотактический полипропилен при 20° , 2 — изотактический полипропилен при 170° , 3 — фракция, извлеченная эфиром.

В спектрах всех образцов изотактического полипропилена были найдены следующие полосы поглощения: $720, 730, 790, 810, 839, 894, 935, 969, 992$ и $\sim 1050, 1108, 1170, 1376, 1460, \sim 2850, 2875, 2924$ и 2957 см^{-1} . Спектр приведен на рис. 1. В области $830\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ спектр совпадает с полученным Натта и соавторами ⁽¹⁾ (эти авторы приводят спектр только в указанной области) за исключением очень слабой полосы 935 см^{-1} , которую мы наблюдали только у всех образцов. Наличие сильных полос 894 см^{-1} и 992 см^{-1} характерно для кристаллического изотактического полимера: у фракции, извлеченной эфиром, эти полосы являются очень слабыми (см. рис. 1). Мы исследовали кристалличность изотактического полипропилена методом, описанным в работах ⁽²⁻⁴⁾. При нагревании полимера до температуры $140\text{--}150^\circ$ возникают изменения в спектре, выражающиеся в ослаблении полос $810, 839, 894$ и 992 см^{-1} . Эти полосы практически исчезают при температуре $\sim 170^\circ$, при которой заканчивается плавление полимера. Натта указывает, что $T_{\text{пл}}$ изотактического полипропилена равна $160\text{--}170^\circ$ ⁽⁵⁾. Очевидно, что названные полосы могут рассматриваться как «полосы кристалличности»; они характерны для наиболее устойчивого поворотного изомера, реализующегося в кристалле. Спектр расплавленного полимера приведен также на рис. 1, а кривая зависимости пропускания в максимуме полосы 992 см^{-1} от температуры — на рис. 2. Эта кривая имеет S-образную форму, обычную для плавления кристаллических полимеров ⁽²⁻⁴⁾. Мы видим, что по этой кривой может быть определена температура плавления полимера.

Степень кристалличности определялась путем исследования температурной зависимости интенсивности полосы 790 см^{-1} . Интенсивность этой полосы сильно возрастает при плавлении полимера. С другой стороны, эта полоса присутствует в спектре фракции полипропилена, извлеченной эфиром. Спектр этой фракции практически совпадает со спектром расплавленного изотактического полимера, за исключением небольших различий в области $800\text{—}850\text{ см}^{-1}$ (см. рис. 1). Можно отнести полосу 790 см^{-1} к аморфному полимеру. Содержание аморфной части полимера определялось путем сравнения оптической плотности в максимуме полосы 790 см^{-1} при комнатной температуре и оптической плотности при температуре выше $T_{\text{пл}}$. Степень кристалличности находилась по разности ⁽²⁾. Для трех исследованных образцов были найдены значения степени кристалличности ~ 75 , ~ 90 и $\sim 100\%$. Необходимо отметить, что эти определения не претендуют на большую количественную точность, так как они производились по дифференциальной интенсивности. Однако можно утверждать, что степень кристалличности исследованных образцов весьма высока.

Авторы выражают благодарность Б. А. Кренцелю, Н. И. Николаеву и Л. М. Романову за предоставление для исследования полученных ими образцов изотактического полипропилена.

Институт высокомолекулярных соединений
Академии наук СССР

Поступило
6 II 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ G. Natta, P. Pino et al., *La Chimica e l'industria*, № 2, 124 (1956). ² В. Н. Никитин, Е. И. Покровский, ДАН, 95, № 1, 109 (1954). ³ В. Н. Никитин, Е. И. Покровский, Изв. АН СССР, сер. физ., № 6, 735 (1954). ⁴ Е. И. Покровский, И. П. Котова, ЖТФ, 26, № 7, 1456 (1956). ⁵ G. Natta, *Angew. Chem.*, 68, № 12, 393 (1956).

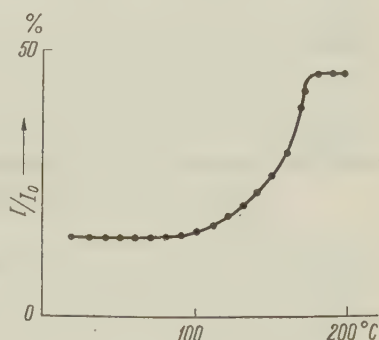


Рис. 2. Зависимость пропускания полосы 992 см^{-1} изотактического полипропилена от температуры

Академик АН КазССР Д. В. СОКОЛЬСКИЙ и С. Т. БЕЗВЕРХОВА

ЗАВИСИМОСТЬ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ СКЕЛЕТНОГО НИКЕЛЯ ОТ УСЛОВИЙ АКТИВАЦИИ ВОДОРОДА

Каталитические свойства скелетного никеля обуславливаются наличием в нем сорбированного водорода. Изменение количества, а также состояния этого водорода влечет за собой изменение активности контакта ⁽¹⁾.

Целью настоящей работы было исследование влияния предварительного обезводороживания скелетного никелевого катализатора на скорость гидрирования на нем диметилэтилникелкарбинола в различных средах (0,1 N NaOH, вода, 96% этиловый спирт) и при различных температурах (20, 40 и 60°).

Катализатор (1,55 г), приготовленный выщелачиванием 31% никель-алюминиевого сплава, тщательно промытый без доступа воздуха, помещался в утку с 30 мл рабочего раствора, где донасыщался водородом в течение 1 часа при встряхивании для достижения стандартного состояния. На одной и той же навеске катализатора проводилось последовательно по три опыта:

Таблица 1

Влияние предварительного обезводороживания скелетного никелевого катализатора на его активность в гидрировании диметилэтилникелкарбинола (количество катализатора 1,55 г, количество диметилэтилникелкарбинола 0,2 мл (0,1722 г))

0,1N NaOH							В о д а						
Температура, °C	Колич. снятого водорода, мл	Колич. водорода, ушедшего на насыщение, мл	$\Delta v_0/\Delta t^*$	$\Delta v'_0/\Delta t^*$	Изменение скорости, мл	% изменения скорости	Температура, °C	Колич. снятого водорода, мл	Колич. водорода, ушедшего на насыщение, мл	$\Delta v_0/\Delta t^*$	$\Delta v'_0/\Delta t^*$	Изменение скорости, мл	% изменения скорости
мл/мин							мл/мин						
20	23	23		9,6			40	23	18		27,5		
20	46	46	26,0	9,6	16,4	63	40	46	40	35,0	27,5	7,5	21
20	85	80		9,3			40	85	77		27,5		
40	23	23		21,0			60	23	23		—		
40	46	46	32,0	20,0	11,0	34	60	46	26	53,0	50,0	3,0	6
40	94	79		22,0			60	92	77		50,0		
60	23	22		34,0			96% Этиловый спирт						
60	46	34	36,0	34,0	2,0	5,5	20	23	17,6		72,7		
60	101	81		36,0			20	46	40,0	72,0	72,0		
В о д а							20	64	54,0		71,6		
20	23	23		21,0									
20	46	44	31,5	20,0	10,5	33							
20	72	66		21,0									

* $\Delta v_0/\Delta t$ и $\Delta v'_0/\Delta t$ максимальные скорости реакции, соответственно для свежего обезводороженного катализатора.

1. Определялась активность свежеприготовленного образца путем гидрирования 0,2 мл диметилэтинилкарбинола. При этом измерялся объем поступившего в реакцию водорода и одновременно регистрировалось изменение потенциала катализатора относительно обратимого водородного электрода.

2. По окончании реакции водород из газовой фазы утки удалялся током азота без встряхивания. В утку вводилось рассчитанное количество диметилэтинилкарбинола, который при встряхивании в течение 30 мин. ⁽²⁾ снимал катализатора определенное, заранее заданное количество сорбированного водорода. Затем, после смены рабочего раствора и промывки, катализатор насыщался водородом из газовой фазы до прекращения поглощения газа достижения значения обратимого водородного потенциала.

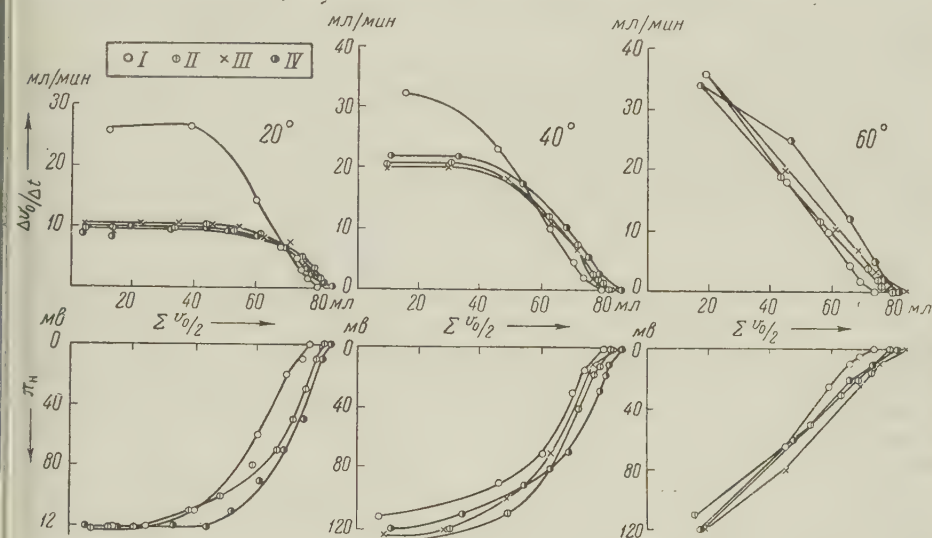


рис. 1. Влияние предварительного обезводороживания скелетного никеля на его активность реакции гидрирования диметилэтинилкарбинола в щелочной среде: I — гидрирование на свежеприготовленном катализаторе; II — гидрирование на катализаторе после удаления 23 мл сорбированного водорода; III — гидрирование после снятия с никеля 46 мл водорода; IV — гидрирование после снятия с катализатора всего реакционноспособного по отношению к диметилэтинилкарбинолу водорода

3. Гидрированием 0,2 мл диметилэтинилкарбинола на насыщенном водородом катализаторе определялось изменение его активности в результате обезводороживания.

Образцы катализатора для каждой среды и каждой температуры подвергались последовательно возрастающему обезводороживанию, которое составляло: 23 мл водорода для катализатора I, 46 мл водорода для катализатора II. С катализатора III снимался весь реакционноспособный в данных условиях водород, количество которого определялось на основании кинетических кривых гидрирования диметилэтинилкарбинола в атмосфере азота за счет сорбированного водорода ⁽²⁾.

Результаты опытов по гидрированию диметилэтинилкарбинола на обезводороженном скелетном никеле приведены в табл. 1 и на рис. 1 для щелочной среды, соответственно, при температурах 20, 40 и 60°. Кинетические кривые в верхней половине графиков представляют скорость гидрирования 0,2 мл ацетиленового спирта, нижние кривые показывают изменение потенциала катализатора в ходе реакций. Аналогичные кривые были получены для опытов в водной и спиртовой средах.

Из рис. 1 и табл. 1 видно, что в зависимости от среды и температуры предварительное удаление с поверхности катализатора части или всего сор-

бированного водорода по-разному влияет на каталитическую активность никеля. Особенно большие изменения скорости реакции вследствие обезводороживания имеют место при гидрировании в щелочной среде при низких температурах. Так, при 20° снятие с поверхности катализатора 23 мл водорода вызывает уменьшение его активности на 63%, с увеличением температуры до 40° снижение скорости реакции в результате удаления 23 мл водорода составляет 34%, а при 60° в этих же условиях обезводороживания почти не сказывается на работе контакта.

В водной среде скелетный никель оказывается менее чувствительным к обезводороживанию. При 20° скорость гидрирования 0,2 мл диметилэтилкарбинола после снятия с поверхности 23 мл водорода уменьшается на 33%, при 40° — на 21%, а при 60° — на 6%. Интересно отметить, что последующее увеличение степени обезводороживания в щелочи и воде дальнейшего изменения активности катализатора уже не вызывает.

В спиртовой среде удаление с поверхности всего реакционно-способного по отношению к диметилэтилкарбинолу водорода совершенно не влияет на скорость процесса гидрирования.

Полученные результаты могут быть объяснены различной скоростью активации водорода на обезводороженном катализаторе в зависимости от среды и температуры. В щелочной среде, где водород очень прочно связан с поверхностью, возобновление его идет с большим трудом и малой скоростью, что находит свое выражение в снижении скорости реакции на 63%, несмотря на то, что при насыщении катализатора из газовой фазы количество потерянного водорода полностью поглощается. В водной среде активация водорода идет быстрее и легче, поэтому процесс обезводороживания влияет на скорость в меньшей степени. В спиртовой среде, где связь водорода с поверхностью катализатора незначительна, легкое возобновление активированного водорода обеспечивает устойчивое рабочее состояние скелетного никеля.

Так как увеличение температуры опыта благоприятно сказывается на процессе активации водорода, обезводороживание при 40 и 60° существенно не снижает скорости реакции.

Казахский государственный университет
им. С. М. Кирова
Алма-Ата

Поступило
18 II 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. Х. Фрейдлин, Н. И. Зимичова, Изв. АН СССР, ОХН, 1951, 145.
- ² Д. В. Сокольский, С. Т. Безверхова, ДАН, 94, 493 (1954).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. Г. ХОМЯКОВ, С. С. КРУГЛИКОВ

и член-корреспондент АН СССР

Н. А. ИЗГАРЫШЕВ

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ β -ПИКОЛИНА

В ряде работ показано, что пиколины легко окисляются электрохимически с образованием соответствующих альдегидов (^{1,2}) и пиридинкарбоновых кислот (¹⁻⁴), а также продуктов окисления пиридинового кольца (²). В литературе, однако, отсутствуют данные о влиянии состава электролита и режима электролиза на выход отдельных продуктов. В настоящем сообщении излагаются результаты исследования процесса электрохимического окисления β -пиколина.

Исходный β -пиколин извлекался из водного раствора пиколиновой фракции (т. кип. 138—144°) в виде труднорастворимой комплексной соли $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_7\text{N}$ (⁵), которая затем разлагалась едким натром. Дальнейшая очистка β -пиколина путем трехкратного вымораживания давала продукт $\sim 99\%$ чистоты.

Предварительными опытами было установлено, что β -пиколин может быть окислен электрохимически только в кислой среде на анодах из платины и свинца, предварительно покрытого слоем двуокиси. На свинцовом аноде процесс окисления β -пиколина протекал со значительно большим выходом по току, чем на платиновом; поэтому дальнейшие опыты проводились только со свинцовым анодом в электролизере с пористой керамической диафрагмой. В анодное пространство емкостью $\sim 50 \text{ см}^3$ вводился β -пиколин в сернокислотном растворе. Свинцовый катод помещался внутри диафрагменного стакана, содержавшего разбавленный раствор серной кислоты. Поверхность анода была равна 2 дм^2 . По окончании электролиза анолит отфильтровывался от шлама, нейтрализовался содой, затем подкислялся уксусной кислотой до $\text{pH } 4-4,5$ и нагревался на кипящей водяной бане. К горячему раствору добавлялся сульфат или ацетат меди, причем нагревание на бане продолжалось еще несколько часов. Выпавший в осадок никотинат меди отфильтровывался и высушивался.

Изучалось влияние количества электричества, пропущенного через электролит, плотности тока, температуры, добавок солей поливалентных металлов (Mn и Cr), концентрации β -пиколина и серной кислоты на выход никотиновой кислоты по току и по веществу. В отдельных опытах определялся также общий расход тока на окисление органических веществ путем сравнения объемов кислорода, выделившихся за одинаковые промежутки времени в газовом кулометре и в электролизере, содержащем сернокислотный раствор β -пиколина. Сопоставление результатов этих опытов с выходами никотиновой кислоты, полученными в тех же условиях, дает возможность

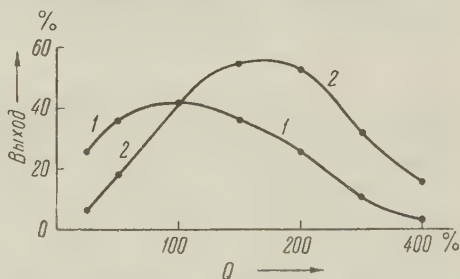


Рис. 1. Влияние пропущенного через электролит количества электричества на выход никотиновой кислоты по току (1) и по веществу (2)

определить скорость побочных процессов окисления, протекающих на аноде.

На рис. 1 показано влияние количества электричества Q , пропущенного через электролит*, на выход никотиновой кислоты по току и по веществу. Опыты проводились в следующих условиях: температура 40° , анодная плотность тока 10 а/дм^2 ; анолит — раствор 1 М/л β -пиколина, в 7 N серной кислоте. Как следует из кривых, никотиновая кислота, образовавшаяся

Таблица 2

Выход никотиновой кислоты (в процентах)
(концентрация β -пиколина 1 М/л ,
температура 40° , плотность тока 5 а/дм^2)

° C	Выход	Конц. серной кислоты, N				
		3	7	11,5	17	23
100	По току и по веществу	36	41	48	51	3
150	По току	31	37	42	43	2
	По веществу	57	54	63	65	3
200	По току	25	27	27	29	1
	По веществу	51	54	55	59	3

Таблица 1

Выход никотиновой кислоты (в процентах)

° C	Выход	Температура анолита, °C				
		20	30	40	60	80
100	По току и по веществу	39		41	38	36
150	По току	30	35	37	28	25
	По веществу	45	53	54	42	37
200	По току	24	27	27	23	17
	По веществу	48	54	54	47	35

в результате окисления β -пиколина, довольно легко окисляется дальше. Однако процесс окисления β -пиколина протекает со значительно большей скоростью. Это подтвердилось также специально поставленными опытами по электроокислению никотиновой кислоты. Наблюдающийся в начале электролиза рост выхода никотиновой кислоты по току указывает на образование нестойких промежуточных продуктов окисления β -пиколина в никотиновую кислоту, например пиридин-3-альдегида.

Таблица 3

Выход никотиновой кислоты (в процентах)
(температура 40° , плотность тока 5 а/дм^2)

° C	Выход	Концентрация β -пиколина, М/л		
		1	1,7	3,5
		Концентрация серной кислоты, N		
		17	15,5	13
100	По току и по веществу	51	55	49
150	По току	43	43	38
	По веществу	65	65	57
200	По току	29	29	22
	По веществу	59	59	44

Изменение анодной плотности тока в пределах от 1 до 10 а/дм^2 на выход никотиновой кислоты почти не сказалось. Лишь при малых значениях Q (50 — 100%) выход с повышением плотности тока несколько снижался. Не дало также заметного эффекта введение в анолит небольших количеств Mn^{++} и Cr^{+++} .

Влияние температуры (табл. 1) изучалось в электролите указанного выше состава при плотности тока 5 а/дм^2 . Снижение выхода продукта с повышением температуры, по-видимому, связано с увеличением удельного веса побочных реакций при высокой температуре, так как суммарный расход тока на все процессы окисления почти не менялся с ростом температу-

ры (92% при 20° и 97% при 80°). Аналогичное явление наблюдалось и при исследовании влияния кислотности электролита (табл. 2): здесь имеет место заметное изменение выхода никотиновой кислоты с ростом кислотности при постоянной суммарной скорости окисления органических веществ.

Максимальный выход никотиновой кислоты может быть получен в довольно широком диапазоне кислотности анолита, от 11 до 17 N . Повыше-

* За $Q=100\%$ принято количество электричества, равное $6 F$ на 1 моль β -пиколина

ние кислотности анолита во время электролиза за счет электропереноса пропорционально количеству пропущенного электричества; поэтому в опытах с переменной концентрацией β -пиколина начальная концентрация серной кислоты выбиралась таким образом, чтобы средняя кислотность за время электролиза была приблизительно одинаковой во всех опытах и не выходила за пределы значений, соответствующих максимальному выходу никотиновой кислоты (табл. 3).

Необходимо отметить, что выход никотиновой кислоты по веществу рассчитывался на весь исходный β -пиколлин, т. е. в большинстве случаев являлся несколько заниженным, так как при $Q = 100$ или 150% анолит после электролиза еще содержал некоторое количество неокисленного β -пиколина. Последний может быть регенерирован при проведении процесса в более крупных масштабах.

Московский
химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева

Поступило
21 II 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ L. N. Ferguson, A. J. Levant, Nature, 167, 817 (1951). ² M. Yokoyama, Bull. Chem. Soc. Japan, 7, 69 (1932). ³ M. Kulka, J. Am. Chem. Soc., 68, 2472 (1946). ⁴ A. Ito, K. Kawada, Ann. Rept. Takamine Lab., 5, 14 (1953); Chem. Abstr., 49, 1451 (1955). ⁵ В. Ф. Негг, Ам. пат. 2 489 884, 29 XI 1949; Chem. Abstr., 44, 2734c (1950).

В. Я. ЧЕРНЫХ, С. Я. ПШЕЖЕЦКИЙ и Г. С. ТЮРИКОВ

КИНЕТИКА РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ГАММА-ИЗЛУЧЕНИЯ

(Представлено академиком В. А. Каргиным 16 II 1957)

Кинетика реакции разложения перекиси водорода в водных растворах под действием ионизирующих излучений исследовалась в ряде работ ⁽¹⁾. Однако полученные в этих работах результаты во многом разноречивы. Это относится к зависимости скорости реакции от концентрации H_2O_2 , интенсивности излучения, а также к выходам реакции на поглощенную энергию излучения. Несогласованность результатов различных работ, по-видимому, во многом обусловлена тем, что измерения проводились в различных и узких интервалах концентраций H_2O_2 , в основном в разбавленных растворах.

Представляло интерес выяснить, в какой мере действительные закономерности кинетики зависят от того, в какой области концентрации производятся измерения; в частности, было существенно исследовать кинетику этой реакции в концентрированных растворах.

Для выяснения специфики радиационной реакции было интересно сопоставить ее с закономерностями кинетики термической и фотореакции, определенными в той же области концентраций.

Мы исследовали кинетику разложения H_2O_2 в водных растворах в широком интервале концентраций от 2 до 92 мол. % H_2O_2 под действием гамма-излучения, а также некоторые кинетические закономерности термической и фото-реакции в той же области концентраций.

Источником гамма-излучения служил Co^{60} , активностью 80 кюри; источником у.-ф. излучения — ртутная лампа ПРК-2. В качестве исходного раствора использовался 92,23 мол. % раствор перекиси водорода, полученный трехкратной дистилляцией, удельная электропроводность его равнялась $7,3 \cdot 10^{-6}$ ом⁻¹. см⁻¹.

Скорость реакции разложения перекиси водорода измерялась волнометрически по скорости выделения кислорода из раствора. Скорость радиационной или фотохимической реакции определялась как разность между измеряемой скоростью и скоростью термической реакции.

Измерение энергии излучения, поглощенной раствором, производилось с помощью дозиметрической реакции — окисления двухвалентного железа в трехвалентное в растворах 0,8 N H_2SO_4 . При расчетах принималось, что на 100 эв поглощенной энергии окисляется 15,5 эквивалентов двухвалентного железа.

Варьирование интенсивности излучения осуществлялось изменением расстояния прибора от источника излучения.

Кинетика реакции, инициированной гамма-излучением. Зависимость скорости реакции от концентрации раствора измерялась в интервале от 1,78 до 92,23 мол. % H_2O_2 .

Интенсивность γ -излучения изменялась от $0,26 \cdot 10^{18}$ до $1,84 \cdot 10^{18}$ эв/л·сек; температура изменялась от —30 до 50°. Зависимость скорости реакции от концентрации H_2O_2 представлена на рис. 1, из которого

видно, что скорость реакции, как функция концентрации H_2O_2 , проходит через максимум, при всех температурах.

Измерения зависимости скорости реакции от интенсивности радиации показали, что скорость реакции пропорциональна квадратному корню из интенсивности излучения при всех исследованных концентрациях от 1,78 до 92,23 мол. % H_2O_2 .

Зависимость скорости реакции от температуры исследовалась при 50; 30; 10; 1; —4; —11; —21°. Исследовался также распад 92,33% раствора H_2O_2 при —30°.

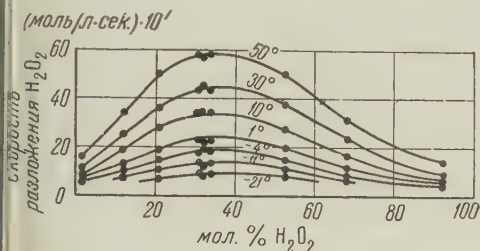


Рис. 1

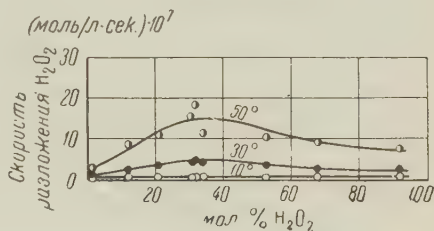


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость скорости радиационной реакции от состава раствора и температуры. Поглощенная энергия излучения $1,84 \cdot 10^{18}$ эв/л·сек

Рис. 2. Зависимость скорости термического разложения H_2C_2 от концентрации раствора и температуры

Для всех растворов имеет место линейная зависимость $\lg W\left(\frac{1}{T}\right)$. Однако прямая имеет излом при температуре $\sim 10^\circ$. В области температур от —21° до 10° среднее значение энергии активации равно $6,5 \pm 1,0$ ккал/моль. Выше 10° среднее значение энергии активации равно $2,8 \pm 1,0$ ккал/моль.

Как показали опыты с перемешиванием раствора, выше 10° скорость выделения кислорода при перемешивании возрастает. Ниже 10° перемешивание не на скорость реакции не влияет. Это показывает, что выше 10° на скорость реакции накладывается диффузия, которая и является причиной кажущегося уменьшения энергии активации.

Выходы реакции на поглощенную энергию зависят от концентрации и температуры и лежат в пределах от 21 (при —4°) до 230

(при 50°) молекул перекиси на 100 эв поглощенной энергии гамма-излучения. Такие выходы характеризуют цепной процесс.

Кинетика термической реакции. Измерение скорости термической реакции проводилось в том же интервале концентраций при 10; 30 и 50°. Ниже 10° скорость реакции была мала и трудно измерима. Результаты измерений приведены на рис. 2. Как видно на рисунке, зависимость скорости реакции от концентрации H_2O_2 имеет тот же характер. По абсолютной величине скорость термического распада при 30—50° примерно на порядок ниже скорости радиационного распада.

Среднее значение энергии активации термической реакции равно $12,6 \pm 1,5$ ккал/моль. Энергия активации для очень малых и очень больших концентраций несколько ниже этой величины.

Кинетика разложения перекиси водорода под действием ультрафиолетового излучения. Концент-

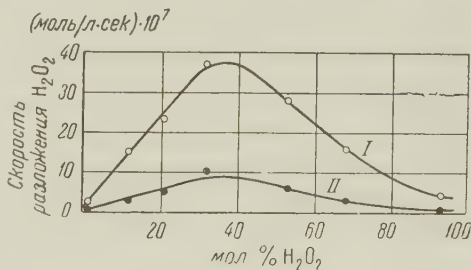


Рис. 3. Зависимость скорости разложения H_2O_2 у-ф. излучением от концентрации при температуре 30°. I — фотохимическая реакция, II — термическая реакция в том же сосуде

рационная зависимость скорости реакции под действием ультрафиолетового света исследовалась в той же области концентраций. Зависимость скорости реакции от концентрации H_2O_2 измерялась при 30° . Результаты этих измерений приведены на рис. 3. Кривая $\lg W\left(\frac{1}{T}\right)$ имеет излом приблизительно но около 10° .

В интервале $1-10^\circ$ значение энергии активации равно $7,3$ ккал/моль, а в интервале $10-50^\circ$ $4,0 \pm 1,0$ ккал/моль.

Перемешивание раствора приводит к устранению излома на кривой $\lg W\left(\frac{1}{T}\right)$. При этом энергия активации в интервале $1-10^\circ$ равна $8,9$ ккал/моль,

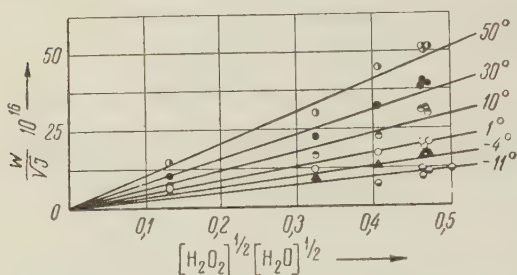


Рис. 4. Графики для определения K по уравнению (2)

а в интервале $10-50^\circ$ $7,9 \pm 1,1$ ккал/моль, т. е. практически имеет одинаковое значение для обоих интервалов температур. Эта величина близка к энергии активации реакции, идущей под действием гамма-излучения.

Кинетическое уравнение и вероятный механизм реакции. Одинаковый характер зависимости скорости реакции от концентрации при радиационном, фотолито- и термическом инициировании реакции, а также близость энергий активации при радиационном и фоторазложении указывает на то, что основной механизм реакции не зависит от характера инициирования. Это обусловлено тем, что разложение перекиси водорода является цепным процессом.

Сопоставление показывает, что зависимость скорости реакции разложения от концентрации H_2O_2 аналогична зависимости удельной электропроводности растворов перекиси от ее концентрации⁽²⁾. Симбатный ход этих зависимостей указывает на то, что в процессе распада перекиси водорода большую роль играют ионы. Это подтверждается рядом исследований установивших участие ионов в процессе фотохимического и термического разложения перекиси водорода в водных растворах.

Элементарными стадиями процесса, имеющими наибольшее значение по-видимому, являются следующие:

Константы скорости реакций

- | | |
|--|--------------|
| (1) $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{OH}$ | K_1 |
| (2) $\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2$ | K_2 |
| (3) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + \text{OH}$ | $K_2 - K_3$ |
| (3') $\text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{O}_2^-$ | $K_3 - K'_3$ |
| (4) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2^- \rightarrow \text{HO}_2^- + \text{OH} + \text{O}_2$ | K_4 |
| (5) $\text{HO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ | K_5 |

Так как радикал HO_2 неактивен, то распад перекиси водорода по реакции (3') должен протекать медленно. В водных растворах происходит диссоциация HO_2 по реакции (3). Далее может происходить процесс передачи заряда:



который приводит к диссоциации перекиси водорода:



Реакция (3) и оба эти процесса должны протекать быстро, поскольку переход протона или электрона должен происходить без существенных энергетических барьеров.

етических затруднений. Этот механизм рассмотрен Вейссом ⁽³⁾ в применении к разложению перекиси в присутствии иона Fe^{++} и Корнфельд ⁽⁴⁾ для фотораспада H_2O_2 и обоснован В. Н. Кондратьевым ⁽⁵⁾.

В разбавленных растворах зарождение активных центров может происходить также в результате радиоллиза воды.

Учитывая бимолекулярный характер реакции (3), можно принять, что скорость ее определяется уравнением второго порядка:

$$W_3 = K_3 [\text{HO}_2] [\text{H}_2\text{O}]. \quad (1)$$

Исходя из написанного механизма реакции и применяя метод стационарных концентраций промежуточных продуктов, получаем следующее приближенное уравнение для скорости реакции:

$$W = - \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} \simeq K \sqrt{J} \sqrt{V [\text{H}_2\text{O}_2] [\text{H}_2\text{O}]}, \quad (2)$$

где

$$K = 2 \sqrt{\frac{K_1 K_2 K_3}{K_5}}.$$

Как указывалось, скорость реакции пропорциональна \sqrt{J} , как этого требует уравнение (2).

На графике рис. 4 приведены данные, иллюстрирующие выполняемость уравнения (2) при радиационной реакции. Удовлетворительное согласие с опытом имеет место и для фото- и термического разложения во всей области концентраций и для всех температур, при которых были произведены измерения.

Можно полагать, что в ряде случаев уравнения скорости радиационной реакции разложения H_2O_2 , которые были получены в других работах, представляют собой аппроксимации действительного кинетического закона реакции в различных узких интервалах концентраций — разбавленных растворов H_2O_2 .

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступило
4 II 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ а) F. S. Dainton, J. Rombottom, Trans. Farad. Soc., **49**, 1160 (1953); б) J. Hart, M. S. Matheson, Disc. Farad. Soc., **12**, 169 (1952); в) J. Weiss, Disc. Farad. Soc., **12**, 161 (1952); г) В. И. Веселовский, Г. С. Тюриков, Сборн. работ по радиационной химии, Изд. АН СССР, 1955, стр. 61. ² W. C. Schumb, Ind. and Eng. Chem., **41**, 992 (1949). ³ J. Weiss, Trans. Farad. Soc., **31**, 1547 (1935). ⁴ Ms. G. Kornfeld, Zs. Phys. Chem., **29**, 205 (1935). ⁵ В. Н. Кондратьев, Сборн. Проблемы кинетики и катализа, **4**, 63 (1940).

Академик АН УССР Е. А. ШИЛОВ и Д. Ф. МИРОНОВА

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ ЙОДИСТОГО ВОДОРОДА К НЕНАСЫЩЕННЫМ СОЕДИНЕНИЯМ

Мы установили, что йод ускоряет присоединение HJ к циклогексену и к хлористому аллилу, если реакция проводится в бензольном растворе. Измерения показали, что скорость обеих реакций выражается уравнением

$$-\frac{d[\text{HJ}]}{dt} = k_3 M [\text{HJ}] [\text{J}_2],$$

где M — концентрация ненасыщенного соединения.

Скорость реакции HJ с циклогексеном не зависит от температуры, по крайней мере в интервале от 4 до 30° . Это обнаруживается на рис. 1, где нанесены данные нескольких кинетических опытов при разных температурах. Можно видеть, что в пределах ошибок опыта изменения титра HJ в смеси при всех температурах соответствуют одной и той же кривой, для которой k_3 равно $6,7 \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$. Таким образом, температурный коэффициент скорости реакции между циклогексеном и HJ в бензольном растворе равен нулю. Суммарная энергия активации тоже равна нулю, а предэкспоненциальный фактор $\alpha = k_3 = 6,7$ — случай очень редкий для реакций в растворах.

Если реакция циклогексена с HJ ведется в ледяной уксусной кислоте, то йод перестает действовать как катализатор и, наоборот, замедляет реакцию, если взят в концентрации, соизмеримой с концентрацией HJ . Температурный коэффициент скорости получает нормальное значение, равное $\sim 2,4$ на 10° (рис. 2). Скорость реакции HJ с циклогексеном в уксусной кислоте выражается уравнением

$$-\frac{d[\text{HJ}]}{dt} = k'_3 M [\text{HJ}]^2,$$

где $k'_3 = 0,096$ при 20° и $0,23$ при 30° (в тех же единицах), $E = 14,7 \text{ ккал}$. Добавки LiJ заметно ускоряют реакцию; по-видимому, LiJ заменяет молекулу HJ в переходном комплексе реакции присоединения.

HJ в бензоле и в присутствии йода присоединяется к хлористому аллилу гораздо медленнее, чем к циклогексену: $k_3 = 0,0088 \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$. В уксусной кислоте присоединение совсем не идет. Скорость присоединения HJ к хлористому аллилу в бензольном растворе возрастает в 2,2 раза в интервале $12-30^\circ$.

1,2-диметилциклогексен-1 реагирует с HJ так быстро, что нет возможности получить точные значения констант скорости даже при температуре около 0° . Однако каталитическое действие йода не оставляет никакого сомнения.

Из приведенных данных следует, что кинетика присоединения HJ в этих трех реакциях определяется действием электрофильного агента. В самом деле, группы с электронодонорным эффектом (CH_3) ускоряют, а с электроноакцепторным (CH_2Cl) замедляют реакцию присоединения. Однако мы наблюдаем ускорение реакции, переходя от циклогексена к диметилловому эфиру ацетилендикарбоновой кислоты — соединению, склонному скорее к реакциям с нуклеофильными, чем с электрофильными реагентами.

В отсутствие йода присоединение НЈ к ацетилендикарбонному эфиру бензоле следует уравнению второго порядка:

$$-\frac{d[\text{HJ}]}{dt} = k_2 M [\text{HJ}].$$

Константа этого уравнения не зависит от температуры в интервале от 3 до 30°. Это видно из рис. 3, где одна и та же кривая 1 представляет значения измерений, сделанных при 3, 13 и 30°; k_2 для этой реакции равно 0,24 л·моль⁻¹·сек⁻¹. Йод замедляет реакцию присоединения НЈ к ацетилендикарбонному эфиру, что доказывает кривая 2 на рис. 3, соответствующая опытам с добавкой йода до 0,0058 моль/л.

Кривые 3, 4 и 5 на рис. 3 обнаруживают, что реакция присоединения НЈ

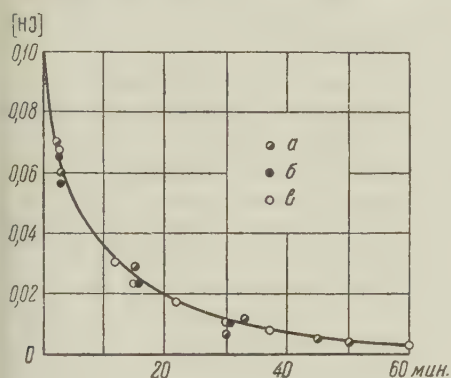


Рис. 1

Рис. 1. Циклогексен и НЈ в бензоле $[\text{C}_6\text{H}_{10}]_0 = 0,13 \text{ M}$; а — 4°, б — 14°, в — 30°

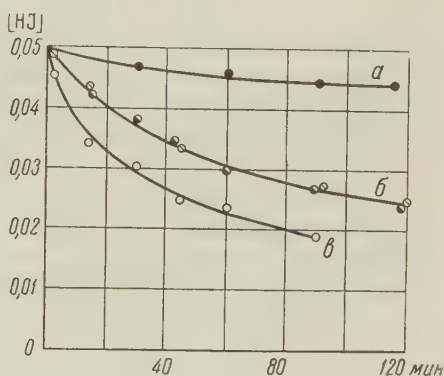


Рис. 2

Рис. 2. Циклогексен и НЈ в ледяной уксусной кислоте. $[\text{C}_6\text{H}_{10}]_0 = 0,05 \text{ M}$; а — 20°, $[\text{J}_2] = 0,052 \text{ M}$; б — 20°, $[\text{J}_2] = 0,0009 \text{ M}$; в — 30°, $[\text{J}_2] = 0,0008 \text{ M}$

к ацетилендикарбонному эфиру замедляется при переходе от бензольного раствора к раствору в петролейном эфире и ускоряется при переходе к более протофильным растворителям — смесям бензола с диоксаном или с уксусной кислотой.

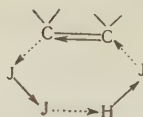
По-видимому, НЈ действует в первой стадии этой реакции не как электрофильный, а как нуклеофильный агент (¹). При переходе от циклогексена к ацетилендикарбонному эфиру изменяется, следовательно, не только константа скорости, но и механизм присоединения НЈ.

Очень малый температурный коэффициент скорости присоединения НЈ к циклогексену и к ацетилендикарбонному эфиру в бензольном растворе объясняется, по-видимому, промежуточным образованием активного комплекса, концентрация которого уменьшается с повышением температуры, что компенсирует термическое ускорение реакции. Из различных комплексов, возможных в наших системах, в такой роли наиболее вероятен π -комплекс $\text{C}_6\text{H}_6 \cdots \text{HJ}$. Если энергия его образования (ΔH) близка по величине к энергии (E_a) его перехода в критический комплекс, то наблюдаемая энергия активации $E = \Delta H - E_a$ будет близка к нулю.

Это относится к присоединению НЈ к циклогексену и к ацетилендикарбонному эфиру. У хлористого аллила энергия образования переходного комплекса настолько превышает свободную энергию образования комплекса $\text{C}_6\text{H}_6 \cdots \text{HJ}$, что температурный коэффициент скорости реакции мало отличается от нормального.

Каталитическое действие йода в реакциях НЈ с циклогексеном и с хлористым аллилом связано, как мы думаем, с его электрофильными свойствами.

ми. Реакция идет, вероятно, через тримолекулярный переходный комплекс состава



в образовании которого комплекс $C_6H_6 \cdots HJ$ играет роль нуклеофильного агента. С отщеплением HJ образуется 1,2-дйодциклогексан, который тотчас восстанавливается в моноидпроизводное. Стадия восстановления дйодида происходит так быстро, что не лимитирует общей скорости реакции и не отражается на кинетическом уравнении.

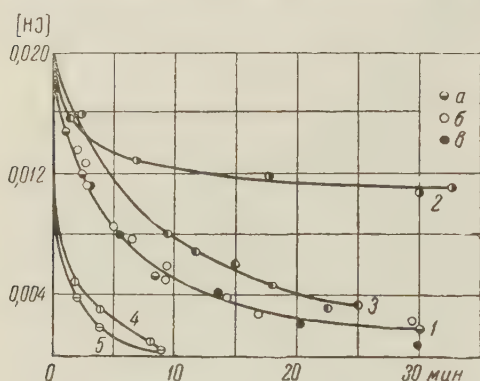


Рис. 3. Диметилловый эфир ацетилендикарбоновой кислоты и HJ $[C_6H_6O_4]_0 = 0,02 M$; 1 — в бензоле, $[J_2] = 0,0001 M$ (a — 3° , b — 13° , c — 30°); 2 — в бензоле, $[J_2] = 0,0058$, 13° ; 3 — в петролейном эфире, 14° ; 4 — в смеси $C_6H_6 + CH_3CO_2H$ (1 : 1), 14° ; 5 — в смеси $C_6H_6 +$ диоксан (1 : 1), 13°

в присутствии HJ остается неизвестной и, следовательно, не удастся дать исчерпывающего доказательства нашего допущения.

Экспериментальные данные

Циклогексен, полученный из циклогексанола, имел т. кип. 82° . 1,2-диметилциклогексен-1 был приготовлен из 1,2-диметилциклогексанола-1 путем перегонки с йодом (2); т. кип. $135\text{—}136^\circ$. Диметилловый эфир ацетилендикарбоновой кислоты получался, как в прежних работах (3). Хлористый аллил (из аллилового алкоголя и HCl) кипел при $44\text{—}45^\circ$. Растворители тщательно высушивались и перегонялись. Газообразный HJ очищался от йода с помощью раствора CaJ_2 , от воды — фосфорным ангидридом, и от RH_4J — охлаждением до -25° .

Растворы HJ в органических жидкостях применялись в кинетических опытах под защитой от света в атмосфере углекислоты для предохранения от окисления воздухом, которое особенно легко наступает в растворах в уксусной кислоте.

Кинетические опыты ставились в специальных сосудах, соединенных с пипеткой для дозирования (4). Для определения йодистого водорода пробы объемом 1 мл смешивались в капельной воронке с несколькими миллиметрами CCl_4 и взбалтывались с водой. HJ определяли в водном слое титрованием по Фольгарду. Йод в слое CCl_4 титровался тиосульфатом.

В каждом отдельном опыте значения констант, в пределах ошибок измерения, постоянны. Как пример, приводятся данные двух опытов. Концентрации даны в молях на литр; концентрации HJ взяты с кривых.

Циклогексен и НД в бензоле

$[C_6H_{10}]_0 = 0,123$, $[J_2] = 0,00515$ М, 17°

t , мин.	$[HJ]$	k_2 , л·моль ⁻¹ ·сек ⁻¹
0	0,097	—
5	0,042	0,0314
7	0,032	0,0301
10	0,0245	0,0297
15	0,016	0,0301
20	0,011	0,0313
25	0,008	0,031
		0,0307

Ацетилендикарбоновый эфир и НД в бензине

$[C_6H_6O_4]_0 = 0,0316$ М, 13°

t , мин.	$[HJ]$	k_2 , л·моль ⁻¹ ·сек ⁻¹
0	0,0300	—
5	0,0144	0,111
10	0,0092	0,113
15	0,0086	0,115
20	0,0059	0,113
		0,113

$$k_3 = \frac{k_2}{[J_2]} = 6,0 \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$$

Некоторые из средних значений констант k_2 и k_3 приведены в сводных табл. 1 и 2. Приходится отметить, что расхождения между значениями кон-

Таблица 1

Циклогексен и НД в бензоле

T , °C	$[HJ]_0$	$[C_6H_{10}]_0$	$[J_2]$	$k_2 \cdot 10^4$, л·моль ⁻¹ ·сек ⁻¹	$k_3 = \frac{k_2}{[J_2]}$, л ² ·моль ⁻² ·сек ⁻¹
30	0,120	0,380	0,0004	24,6	
30	0,120	0,649	0,0004	23,6	
17	0,097	0,123	0,0014	89	6,3
17	0,097	0,123	0,00255	158	6,2
17	0,097	0,123	0,00515	307	6,0
4, 30	0,096	0,131	0,0026	185	6,7
14	0,091	0,131	0,0025	170	6,8
4, 30	0,094	0,131	0,00165	50	5,0
					6,2

Таблица 2

Аллилхлорид и НД в бензоле

T , °C	$[HJ]_0$	$[C_3H_5Cl]_0$	$[J_2]$	$k_2 \cdot 10^4$, л·моль ⁻¹ ·сек ⁻¹	$k_3 \cdot 10^3$, л ² ·моль ⁻² ·сек ⁻¹
30	0,102	0,408	0,012	0,93	7,9
30	0,098	0,408	0,024	2,03	8,5
30	0,105	0,408	0,049	4,0	8,2
30	0,118	0,408	0,125	11,7	9,4
30	0,17	0,408	0,625	2,26	9,0
30	0,098	0,408	0,049	4,37	8,9
30	0,10	0,10	0,058	6,1	9,9
					8,8
12	0,10	0,10	0,078	2,4	3,0

стант из различных опытов довольно значительны, что объясняется неточностью аналитических определений элементарного йода в пробах.

Институт органической химии

Академии наук УССР

Киевский санитарно-химический институт

Поступило

22 II 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Е. А. Ш и л о в, Сборник Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности. Изд. АН СССР, 1955, стр. 750. ² Т. К. Signaigo, P. L. Cramer, J. Am. Chem. Soc., 55, 3330 (1933). ³ И. В. Смирнов-Замков, Е. А. Шилов, ДАН, 67, 671 (1949). ⁴ И. В. Смирнов-Замков, Г. А. Писковитина, Укр. хим. журн., 23, 209 (1957).

Г. В. ШТЕЙНБЕРГ и В. С. БАГОЦКИЙ

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ КАТОДНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ХРОМОВОЙ КИСЛОТЫ НА УГОЛЬНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 11 II 1957)

При катодной поляризации угольного или другого инертного электрода в растворах хромовой кислоты часто наблюдаются явления внезапного торможения реакции восстановления аниона хромовой кислоты $\text{Cr}_2\text{O}_7^{--} + 14 \text{H}^+ + 6e \rightarrow 2\text{Cr}^{+++} + 7\text{H}_2\text{O}$, сопровождающиеся скачкообразным сдвигом потенциала электрода в отрицательную сторону.

Катодная поляризация большими плотностями тока приводит к резкому сдвигу потенциала примерно на 1в в отрицательную сторону, после чего начинается реакция выделения водорода («полная пассивация» электрода). Наряду с этим явлением в некоторых случаях при меньших плотностях тока наблюдаются сдвиги потенциала на несколько десятых вольт, причем потенциал выделения водорода при этом не достигается. Это явление будет в дальнейшем названо «частичной пассивацией» электрода. Полная и частичная пассивация наблюдаются как при постепенном увеличении плотности тока при снятии поляризационных кривых, так и во времени при длительной поляризации электрода постоянной плотностью тока.

Полная пассивация инертных электродов в растворах хромовой кислоты являлась предметом исследований многочисленных авторов. Мюллером (1) было выдвинуто получившее широкое распространение представление об образовании в ходе катодного восстановления на поверхности электрода диафрагмы из труднорастворимых соединений трех- и шестивалентного хрома (так называемой хромихроматной пленки), не пропускающей ионы хромовой кислоты к катоду и приводящей, таким образом, к торможению или прекращению данной электрохимической реакции. Частичная пассивация инертных электродов изучалась в значительно меньшей степени. Отдельные наблюдения на инертных металлических электродах, относящиеся к области частичной пассивации (т. е. к потенциалам более положительным, чем потенциал выделения водорода), истолковывались Либрейхом (2) также на основе предположения об образовании на электроде пленки из труднорастворимых соединений трехвалентного хрома. Подробно частичная пассивация угольного электрода в растворах хромовой кислоты не изучалась, хотя это явление имеет большое значение для химических источников тока с хромовой кислотой (элементы типа Гренэ), так как приводит к ступенчатой форме разрядной кривой (3).

В настоящей работе исследовалось влияние ряда факторов (состав раствора, перемешивания и обработки катода) на частичную пассивацию угольного электрода. Снимались кривые зависимости потенциала от времени при разных плотностях тока на вращающемся электроде из «спектрального» непокаленного угля. На рис. 1 показано влияние концентрации бихромат-ионов, на рис. 2—концентрации водородных ионов и на рис. 3—концентрации солей на частичную пассивацию угольного электрода. Из рисунков видно, что потенциал верхнего и нижнего уровня кривой соответствуют активному и частично пассивированному состоянию элект-

и, а также длительность активного состояния зависят от состава раствора. Влияние одних и тех же компонентов раствора на потенциал активного электрода частично пассивированного электрода различно. Особенно заме-

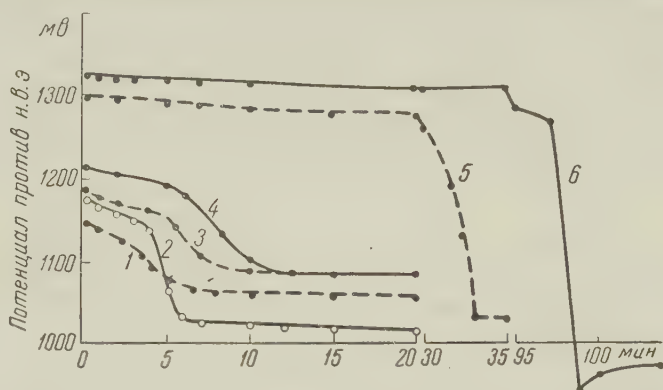


Рис. 1. Влияние концентрации бихромат-ионов: 1 — Cr_2O_3 — 0,5 мол/л, H_2SO_4 — 0,5 мол/л, $[\text{H}^+] = 1,5$ г-экв/л; 2 — Cr_2O_3 — 1,5 мол/л, H_2SO_4 отсутств., $[\text{H}^+] = 1,5$ г-экв/л; 3 — Cr_2O_3 — 1,0 мол/л, H_2SO_4 — 0,5 мол/л, $[\text{H}^+] = 2$ г-экв/л; 4 — Cr_2O_3 — 3,0 мол/л, H_2SO_4 — 0,5 мол/л, $[\text{H}^+] = 2$ г-экв/л; 5 — Cr_2O_3 — 3,0 мол/л, H_2SO_4 — 0,5 мол/л, $[\text{H}^+] = 8$ г-экв/л; 6 — Cr_2O_3 — 7,0 мол/л, H_2SO_4 — 0,5 мол/л, $[\text{H}^+] = 8$ г-экв/л; $i = 20$ ма/см², $t = 25^\circ$, $\omega = 550$ об/мин

эффект добавления в раствор большой концентрации индифферентной соли, которая резко смещает в отрицательную сторону потенциал частично пассивированного электрода и почти не влияет на потенциал активного электрода.

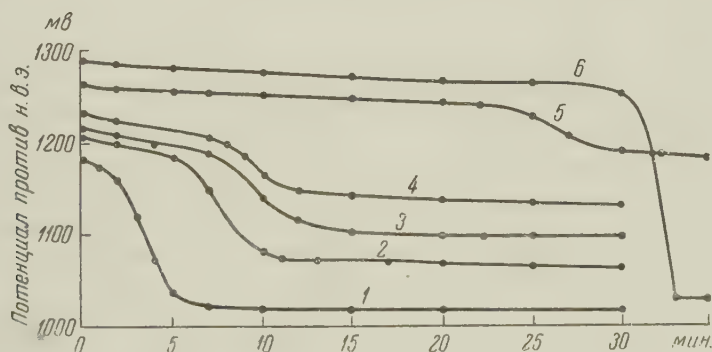


Рис. 2. Влияние концентрации H^+ -ионов: 1 — 1 г-экв/л, 2 — 2 г-экв/л, 3 — 3 г-экв/л, 4 — 4 г-экв/л; 5 — 6 г-экв/л, 6 — 8 г-экв/л; $[\text{Cr}_2\text{O}_3]$ всегда 3 мол/л; $i = 20$ ма/см², $t = 25^\circ$, $\omega = 550$ об/мин

Введение в раствор продукта восстановления хромовой кислоты — трехвалентного хрома — в концентрации, превышающей в несколько раз его стационарную концентрацию у поверхности вращающегося электрода, практически не влияет на частичную пассивацию. Такой результат получается независимо от того, добавляется ли трехвалентный хром в виде соли (сульфата хрома) или в виде предварительно электролитически восстановленного раствора хромовой кислоты (в последнем случае наряду с образованием трехвалентного хрома имеет место изменение кислотности раствора, что логично тому, которое происходит в приэлектродном слое раствора во время поляризации электрода). В растворах с добавлением очень больших концентраций сульфата хрома наблюдается резкое смещение потенциала

частично пассивированного электрода, однако этот эффект, по-видимому, связан не с присутствием трехвалентного хрома, а с увеличением общей концентрации электролита, так как такое же смещение кривой происходит и при добавлении в раствор эквивалентной концентрации сульфата или хлората натрия (рис. 3). Резкое смещение потенциала частично пассивированного электрода наблюдается также в растворах с высокой концентрацией серной или хромовой кислот (рис. 1, кривые 5 и 6, рис. 2, кривая 1). Изменение числа оборотов вращающегося электрода, которое также приводит к изменению стационарной концентрации компонентов реакции (1)

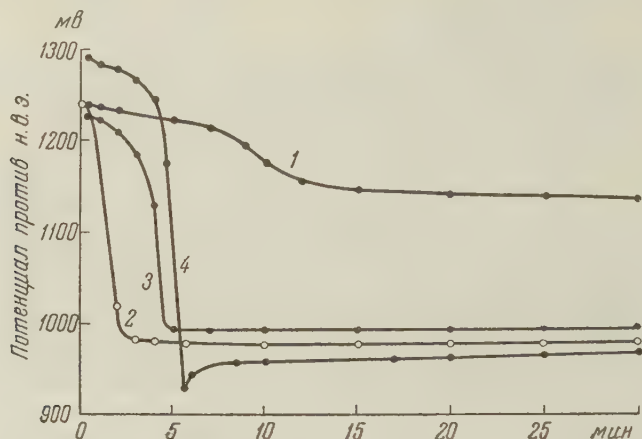


Рис. 3. Влияние концентрации солей: 1— CrO_3 —3 мол/л, H_2SO_4 0,5 мол/л; 2—то же, что 1 и $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ —4,5 г-экв/л; 3—то же, что 1 и Na_2SO_4 —4,0 г-экв/л; 4—то же, что 1 и NaClO_4 —4,0 г-экв/л; $i = 20$ ма/см², $t = 25^\circ$, $\omega = 550$ об/мин

стности трехвалентного хрома) в приэлектродном слое раствора, практически не оказывает влияния на потенциалы верхнего и нижнего участка поляризационной кривой и на длительность активного состояния электрода.

Описанные явления следует рассматривать как торможение электрохимической реакции, а не как изменение ее природы, так как при потенциалах как верхнего, так и нижнего уровня кривой по термодинамическим признакам единственной стационарной электродной реакцией в данных условиях является реакция восстановления шестивалентного хрома до трехвалентного.

Экспериментальные данные, полученные в настоящей работе, противостоят предположению о том, что причиной торможения реакции является образование у катода диафрагмы из труднорастворимых соединений трехвалентного хрома. Это вытекает из независимости явления частичной пассивации от добавок трехвалентного хрома в раствор и от скорости перемешивания.

Представляется вероятным, что явление частичной пассивации связано с изменением состояния окисных слоев на поверхности электрода, происходящим одновременно с протеканием реакции восстановления хромовой кислоты. Это вытекает, в частности, из экспериментальных данных, согласно которым все факторы, смещающие потенциал активного электрода в положительную сторону, одновременно приводят и к увеличению длительности активного состояния электрода. В пользу такого представления говорят также и опыты по изучению влияния предварительной обработки электрода. Предварительная катодная поляризация электрода в растворе хромовой кислоты приводит к исчезновению его при повторной поляризации после кратковременного перерыва тока. При длительном перерыве электрод «отдыхает» и при повторном включении поляризации показывает нормальной формой

вую с «активным» и «полупассивированным» участками. Депассивация электрода не ускоряется, если во время перерыва сменить раствор электрода. Однако при воздействии слабой анодной поляризации электрод очень быстро (за 1—1,5 мин.) достигает своего нормального активного состояния. Непосредственно по-другому ведет себя электрод при предварительной сильной анодной поляризации как в растворе хромовой кислоты, так и, например, в растворе серной кислоты. В этом случае при последующей катодной поляризации электрода в растворе хромовой кислоты верхний участок кривой поляризации исчезает и электрод работает только в частично пассивированном состоянии. Изменение состояния электрода необратимо — электрод не «отдыхает» и не возвращается в активное состояние.

При рассмотрении изложенных выше данных по влиянию большой концентрации растворенных веществ необходимо учесть, что при высоких концентрациях возможна агрегация ионов хромовой кислоты $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{6-}$. Изменение потенциала восстановления хромовой кислоты в таких растворах естественно поэтому объяснить изменением природы частиц, содержащих шестивалентный хром. Интересно отметить, что в активном состоянии электрода такого действия природы частиц на скорость восстановления не наблюдается.

Изложенные выше данные говорят в пользу того, что активному состоянию электрода соответствуют некоторые формы поверхностных окислов, постепенно исчезающие в ходе катодной поляризации и вновь образующиеся при мягкой анодной поляризации угля. Эти окислы либо сами участвуют в процессе, либо способствуют возникновению активных участков на поверхности электрода, на которых процесс восстановления $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ идет легче, чем на остальной поверхности. Ускорение процесса восстановления на этих участках, возможно, связано с тем, что на них восстановление идет через образование промежуточных поверхностных соединений, в то время как на неактивной поверхности происходит непосредственное восстановление ионов хромовой кислоты. При достаточной энергии адсорбции промежуточных соединений, значительная часть активных участков может быть заполнена независимо от того, в какой форме шестивалентный хром находится в растворе. Этим, в частности, можно было бы объяснить, почему природа ионов хромовой кислоты сказывается только на потенциале восстановления и частично пассивированном электроде, на котором промежуточные поверхностные соединения не образуются.

Явление частичной пассивации угольного электрода можно, таким образом, рассматривать как изменение электрохимического механизма реакции восстановления ионов шестивалентного хрома в трехвалентный хром, наступающее вследствие изменения состояния окисных слоев на поверхности электрода.

Качественно аналогичные явления наблюдаются на инертных электродах из платины и золота.

Выражаем благодарность акад. А. Н. Фрумкину за ценные советы при обсуждении результатов этой работы.

Государственный союзный
научно-исследовательский
элементарно-электроугольный институт

Поступило
5 II 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ E. Müller, Zs. Elektrochem., 32, 400 (1926). ² E. Libreich, Zs. Elektrochem., 27, 94, 453 (1921); 40, 73 (1934). ³ H. A. Barbiand, McNulty, Trans. Electrochem. Soc., 91, 387 (1947).

Е. Е. ШИМОНАЕВА

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ТРОМБОТРОПИНА, АС-ГЛОБУЛИНА И ФАКТОРА VII

(Представлено академиком В. А. Энгельгардтом 7 I 1957)

В ряде работ, посвященных исследованию процесса свертывания крови, указывается на существование в крови человека и животных компонентов, ускоряющих превращение протромбина в тромбин. Установлено, что в естественном процессе свертывания крови участвует вещество, называемое тромботропином, которое превращает неактивную протромбокиназу в ее активную форму — тромбокиназу.

Независимо от этих исследований были описаны еще два фактора: Ас-глобулин и фактор VII, которые ускоряют процесс превращения протромбина⁽⁵⁻¹²⁾. Эти компоненты также принимают участие в образовании тромбопластина⁽¹³⁻¹⁴⁾.

Тромботропин, Ас-глобулин и фактор VII имеют много общих свойств^(2, 6-8, 11, 15). Учитывая, что эти компоненты были открыты независимо друг от друга и их изучение проводилось в различных условиях и различными методами, можно предположить, что они тождественны. С другой стороны, по некоторым свойствам они отличаются друг от друга^(2, 12, 16-18).

Вопрос о биохимической тождественности или различии тромботропина, Ас-глобулина и фактора VII остается не выясненным; вместе с тем изучение этого вопроса необходимо для выяснения и уточнения механизма процесса свертывания крови. Целью настоящей работы явилось сравнительное изучение свойств тромботропина, Ас-глобулина и фактора VII и на его основе выяснение их идентичности или различия.

Эксперименты проводились на белых крысах весом 150—200 г. Кровь бралась из яремной вены. Концентрация тромботропина определялась методом Б. А. Кудряшова⁽⁴⁾. Концентрация Ас-глобулина — методом Квика⁽¹⁾. Относительная концентрация Ас-глобулина в плазме крыс определялась по шкале, разработанной нами ранее⁽²¹⁾, в настоящем исследовании число животных, на которых разрабатывалась эта шкала, было увеличено до 10.

Определение концентрации фактора VII в сыворотке крыс проводилось методом Александера, Де Вриза и Голдстейна⁽¹⁰⁾. Метод основан на изменении протромбиновой активности нормальной оксалатной плазмы при разбавлении к ней сыворотки, содержащей фактор VII. Для определения относительной протромбиновой активности в плазме крыс с использованием крысиного тромбопластина нами была разработана шкала изменения активности протромбина в зависимости от его содержания в плазме. За 100% была принята активность оксалатной крысиной плазмы, разбавленной плазмой крысы, из которой был удален протромбин обработкой BaSO_4 в отношении 1:9. Помимо этого определялись 50, 25, 10 и 1%-е концентрации. На основании полученных данных был построен график протромбиновой активности (рис. 1).

Сравнение тромботропина, Ас-глобулина и фактора VII производилось на базе изучения их свойств в опытах *in vivo* и *in vitro*. В пробах крови, взятой у одного и того же животного, одновременно определялись концентрации всех факторов. Изменение компонентов во времени прослеживалось на одном и том же животном.

Сравнительное изучение свойств тромботропина, Ас-глобулина и фактора VII при лучевой болезни. Данная серия экспериментов была проведена на 213 животных. Животные с весом тела от 150—180 г. однократно облучались ми Рентгена (доза 500 г).

Контрольные животные облучению не подвергались. У всех животных до облучения проводилась концентрация тромботропина, Ас-глобулина и фактора VII. Кровь у облученных и контрольных животных для определения концентрации тромботропина, Ас-глобулина и фактора VII бралась на 7—8, 9—10, 12—13 дни после облучения. У выживших животных определения проводились также на 15 день после облучения. Как видно из

рис. 2, средняя концентрация тромботропина в крови крыс до облучения равнялась 93%, Ас-глобулина 93,3%, фактора VII—

93%. На 7—8 день после облучения наблюдалось понижение в крови концентрации фактора VII и некоторое понижение содержания Ас-глобулина. Однако средняя концентрация Ас-глобулина была еще в пределах физиологической нормы. Тромботропин оставался на прежнем физиологическом уровне и сохранялся в пределах нормы в течение всего времени опыта. На 9—10 день после облучения наблюдалось дальнейшее падение фактора VII (30%). Концентрация Ас-глобулина также заметно понижалась, достигая в среднем 53,4%. Но на 12—13 день после облучения она уже возвращалась к первоначальному уровню. Концентрация фактора VII начинала медленно восстанавливаться на 12—13 день и почти у всех животных достигла нормы на 15 день после облучения. Концентрации изучаемых факторов у контрольных животных колебались в пределах нормы в течение всего времени опыта.

2. Сравнительное изучение тромботропина, Ас-глобулина и фактора VII в крови крыс после инъекции дикумарина. Данная серия экспериментов была проведена на 180 животных. Крысам внутримышечно вводился раствор дикумарина в расчете 10 мг на 200 г веса тела. Контрольным животным вводился только растворитель. Перед введением дикумарина и через каждые 24 часа после инъекции у животных бралась кровь для определения концентрации тромботропина, Ас-глобулина и фактора VII. Средняя концентрация изучаемых факторов до введения дикумарина равнялась: тромботропина 98%, Ас-глобулина 87%, фактора VII 86%.

Через 24 часа после инъекции тромботропин и фактор VII почти полностью исчезали из крови, в то время как Ас-глобулин оставался в пределах физиологической нормы и сохранялся на этом уровне в течение всего времени опыта (96 час.). Концентрация тромботропина и фактора VII начинала восстанавливаться через 48 час. после начала опыта и достигала физиологического уровня через 96 час. Нужно отметить, что уровень содержания фактора VII понижался несколько больше, чем уровень тромботропина. Концентрация изучаемых факторов у контрольных животных колебалась в пределах нормы (рис. 3).

Полученные данные свидетельствуют о нарушении биосинтеза тромботропина и фактора VII при введении крысам дикумарина, в то время как биосинтез Ас-глобулина не изменяется.

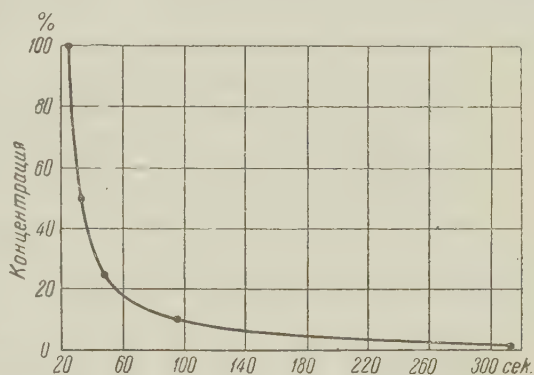


Рис. 1. Время свертывания оксалатной плазмы крысы (при 37°) в зависимости от концентрации в ней протромбина

3. Изучение тромботропина, Ас-глобулин фактора VII при температурном воздействии. Опыты проводились *in vitro*. Активность тромботропина изучалась в оксалаз плазме крысы, Ас-глобулина — в плазме крысы с удаленным протромбином (адсорбция на $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), фактор VII изучался в сыворотке. Реакция сыворотки всех трех источников была одинаковой (рН колебалось в пределах 8,2–8,35). Плазма и сыворотка, налитые в пробирки, нагревались при

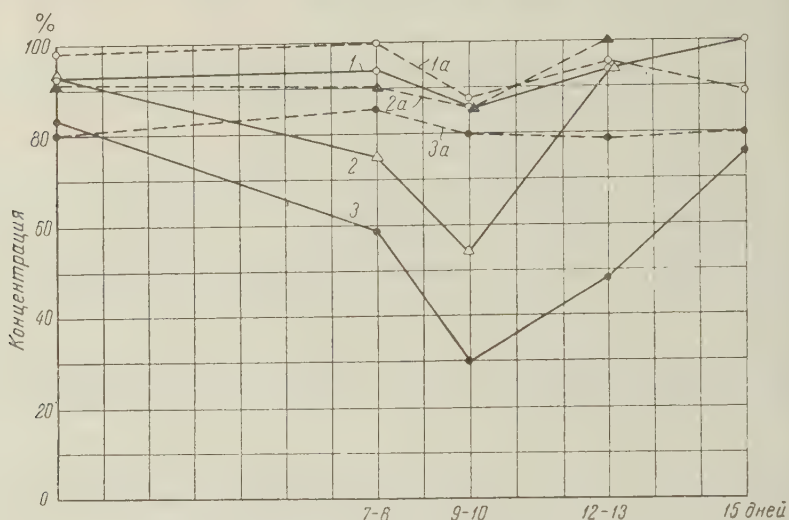


Рис. 2. Средняя концентрация тромботропина (1 — опыт, 1a — контроль), Ас-глобулина (2 — опыт, 2a — контроль) и фактора VII (3 — опыт, 3a — контроль) в крови крыс во время лучевой болезни

47 и 50° в течение 10 мин. на водяной бане. После нагревания определялась концентрация изучаемых факторов. Полученные результаты представлены в табл. 1, из которой видно, что все эти факторы лабильны, особенно

Таблица 1

Изменение активности тромботропина, Ас-глобулина в плазме и фактора VII в сыворотке крыс после нагревания

Число опытов	Среднее содержание до нагревания в %			Температура нагревания в °С	Время нагревания в мин.	Среднее содержание после нагревания в %		
	тромботропин	Ас-глобулин	фактор VII			тромботропин	Ас-глобулин	фактор VII
25	86	92	85	45	10	68,3	45	61,8
25	86	92	85	47	10	45	29,1	41
25	86	92	85	50	10	7	7	35

Ас-глобулин, который уже при 45° теряет половину своей активности, а время как фактор VII и тромботропин изменяются незначительно. Фактор VII при 50° более устойчив, чем тромботропин и Ас-глобулин.

Полученные в настоящей работе результаты свидетельствуют о том, что тромботропин, Ас-глобулин и фактор VII являются различными компонентами крови, обладающими некоторыми общими свойствами.

Ас-глобулин является компонентом, необходимым для превращения протромбина в тромбин. Его нельзя отождествить ни с одним из других известных факторов свертывания крови. Фактор VII по ряду свойств сходен с тромбокиназой, и его, по всей вероятности, можно отождествить с тромбокиназой крови.

Проведенные эксперименты позволяют сделать также некоторые предварительные выводы.

Известно, что при лучевой болезни происходит нарушение свертываемости крови, одной из причин которого является изменение факторов свертывания.

18, 20, 22). Как видно из полученных результатов, тромботропин не является причиной пониженной свертываемости крови при лучевой болезни, так как его концентрация в крови облученных животных не изменяется. Эти данные согласуются с данными, полученными ранее в лаборатории А. Кудряшова. Ас-глобулин не оказывает большого влияния на нарушение

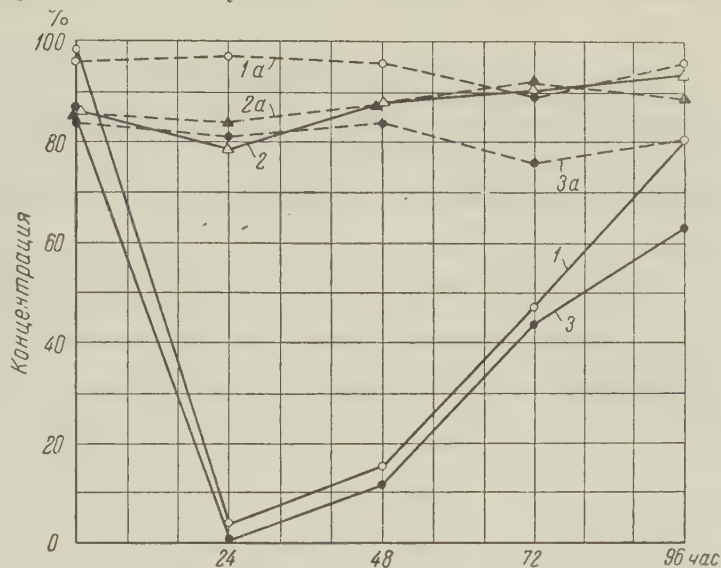


Рис. 3. Средняя концентрация тромботропина (1 — опыт, 1а — контроль), Ас-глобулина (2 — опыт, 2а — контроль) и фактора VII (3 — опыт, 3а — контроль) в крови крыс, получавших инъекцию дикумарина

процесса свертывания крови при лучевой болезни, и его нельзя отнести к основным компонентам, недостаток которых влечет за собой кровоточивость. Фактор VII можно считать одним из компонентов, снижение концентрации которого при лучевой болезни способствует кровоточивости. Введение дикумарина вызывает резкое падение концентрации тромботропина и фактора VII. Поэтому дикумариновую терапию следует проводить при обязательном контроле содержания тромботропина и фактора VII.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
21 XI 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. А. Кудряшов, ДАН, 60, 1469 (1948). ² Г. В. Андреев, ДАН, 1, 1117 (1948). ³ П. Д. Улитина, Б. А. Кудряшов, ДАН, 77, 673 (1951). ⁴ Г. В. Андреев, ДАН, 94, 1133 (1954). ⁵ W. H. Seegers, M. M. Guest, A. G. Ware, Science, 106, 41 (1947). ⁶ A. G. Ware, W. H. Seegers, Am. J. Physiol., 152, 567 (1948). ⁷ A. G. Ware, W. H. Seegers, J. Biol. Chem., 172, 99 (1948). ⁸ A. J. Quick, The Physiology and Pathology of Hemostasis, 1951. ⁹ F. D. Mann, M. Hurn, Am. J. Physiol., 164, 105 (1951). ¹⁰ A. de Vries, E. Alexander, R. Goldstein, Blood, 4, 247 (1949). ¹¹ E. Deutsch, W. Schaden, Biochem. Z., 324, 266 (1953). ¹² F. Koller, A. Loeliger, F. Duckert, Acta Haematol., 6, 1 (1951). ¹³ F. Duckert, P. Flückiger et al., Acta Haematol., 12, 194 (1954). ¹⁴ R. Biggs, A. S. Douglas, R. G. Macfarlane, J. Physiol., 119, 89 (1953). ¹⁵ B. Alexander, A. de Vries, R. Goldstein, J. Landwehr, Science, 109, 545 (1949). ¹⁶ A. J. Quick, M. Stefanini, Proc. Soc. Exp. Biol. and Med., 72, 232 (1949). ¹⁷ J. L. Fahey, J. H. Olwin, A. G. Ware, Proc. Soc. Exp. Biol. and Med., 69, 491 (1948). ¹⁸ G. J. Jacobs, P. Cronkite, S. G. White, Am. J. Physiol., 170, 390 (1952). ¹⁹ D. P. Jack, E. P. Cronkite, G. J. Jacobs, C. F. Behrens, Am. J. Physiol., 169, 208 (1952). ²⁰ G. D. Penick, E. P. Cronkite, J. D. Godwin, M. Brinkhous, Proc. Soc. Exp. Biol. and Med., 78, 732 (1951). ²¹ Б. А. Кудряшов, Е. Е. Яскина, ДАН, 45, 123 (1954). ²² П. Д. Горизонтов, Сборник биологическое действие излучений и клиника лучевой болезни, под ред. А. Игнатьева, 1954, стр. 107—136.

Академик АН АзербССР М. Ф. НАГИЕВ, Т. Н. ШАХТАХТИНСКИЙ
и П. В. КАРАМЗИН

РАЗВИТИЕ ТЕОРИИ РЕЦИРКУЛЯЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

Предлагаемый в настоящей статье метод расчета, развивая теорию рециркуляции (¹, ²), позволяет оценить эффективность любой комплексной химической переработки сырья не только внутри одного предприятия, но и в масштабах различных взаимосвязанных химических процессов. Наиболее простая схема, изображающая систему комплексных сопряженных химических процессов, приведена на рис. 1. На схеме параметры первой группы процессов с заданными мощностями по сырью обозначены индексами без штрихов, параметры второй группы процессов обозначены индексами со штрихами.

В схеме рис. 1 введены следующие обозначения: $g_{10}, g_{20}, \dots, g_{v0}, \dots, g_{m0}$ — загрузки 1, 2, ..., v , ..., m реакторов независимым количеством сырья (заданным); $g_{1'0}, g_{2'0}, \dots, g_{v'0}, \dots, g_{m'0}$ — загрузки 1', 2', ..., v' , ..., m' реакторов зависимым количеством сырья. Независимые и зависимые загрузки реакторов свежим сырьем состоят из следующей смеси компонент

$$g_{v0} = \sum_{i=A} g_{v0i_v}, \quad g_{v'0} = \sum_{i'=A'} g_{v'0i'_{v'}},$$

где $i_v = A_v, B_v, C_v, \dots$; $v = 1, 2, \dots, m$; $i'_{v'} = A'_{v'}, B'_{v'}, C'_{v'}, \dots$; $v' = 1', 2', \dots, m'$. Здесь $g_{1n}, g_{2n}, \dots, g_{vn}, \dots, g_{mn}$ — общие загрузки 1, 2, ..., v , ..., m реакторов при установившемся состоянии с независимым количеством свежей загрузки; $g_{1'n}, g_{2'n}, \dots, g_{v'n}, \dots, g_{m'n}$ — общие загрузки 1', 2', ..., v' , ..., m' реакторов при установившемся состоянии с зависимым количеством свежей загрузки; $\alpha_{(v)v_i v}$ — весовые доли компонентов, повторно подвергаемых химическому превращению. Первый индекс при α означает, из какого реактора идет, второй — в какой реактор поступает поток, а третий — какой из компонентов сырья как сырье реактора представляет данная весовая доля. Согласно общей схеме потоков (рис. 1) выражения материального баланса покомпонентно для каждого реактора как с независимыми, так с зависимыми количествами свежего сырья при установившемся состоянии системы будут:

$$g_{vni_v} = g_{v0i_v} + \sum_{(v)=1}^m \alpha_{(v)v_i v} g_{(v)n} + \sum_{v'=1'}^{m'} \alpha_{v'v i'_{v'}} g_{v'n},$$

$$g_{v'ni'_{v'}} = g_{v'0i'_{v'}} + \sum_{v=1}^m \alpha_{v'v i'_{v'}} g_{vn} + \sum_{(v')=1'}^{m'} \alpha_{(v')v' i'_{v'}} g_{(v')n},$$

где $i_v = A_v, B_v, C_v, \dots$; $i'_{v'} = A'_{v'}, B'_{v'}, C'_{v'}, \dots$; $v = 1, 2, \dots, m$; $v' = 1', 2', \dots, m'$; r_v и $r'_{v'}$ — число компонентов, поступающих в соответствующие реакторы с независимым и зависимым питанием.

Следует иметь в виду, что приведенная система (2) в общем виде состоит из $\sum_{v=1}^m r_v + \sum_{v'=1'}^{m'} r'_{v'}$ уравнений, содержащих $\sum_{v=1}^m r_v + m + 2 \sum_{v'=1'}^{m'} r'_{v'} + m'$ неизвестных.

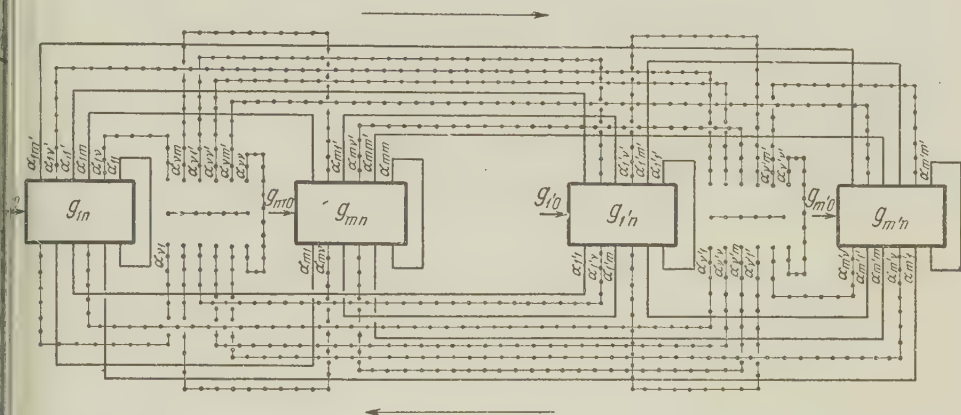


Рис. 1. Общая схема системы сопряженных комплексных процессов

В случае, когда все реакторы имеют независимое питание, все величины со штрихами отпадают и остается $\sum_{v=1}^m r_v$ уравнений с $\sum_{v=1}^m r_v + m$ неизвестными; в случае, когда все реакторы имеют зависимое питание, как было отмечено, минимум хотя бы количества одного компонента считается заданным, тогда число уравнений будет $\sum_{v'=1'}^{m'} r'_{v'}$, а число неизвестных $2 \sum_{v'=1'}^{m'} r'_{v'} + m' - 1$.

Как видно, во всех случаях число неизвестных больше, чем число уравнений.

Однако, учитывая условия поставленной задачи, сводящиеся к тому, что в системе реакторов с зависимым питанием соотношения компонентов в каждом реакторе $\varepsilon_{i'v'}$ в зависимости от соответствующей общей загрузки известны, можно написать дополнительно еще следующую систему уравнений:

$$g_{v'n'i'v'} = \varepsilon_{i'v'} g_{v'n}; \quad i'v' = A'_{v'}, B'_{v'}, C'_{v'}, \dots; \quad v' = 1', 2', \dots, m'. \quad (3)$$

Подставляя систему (3) в систему (2), получим:

$$g_{vni_v} = g_{v0i_v} + \sum_{(v)=1}^m \alpha_{(v)v} i_v g_{(v)n} + \sum_{v'=1'}^{m'} \alpha_{v'v} i_{v'} g_{v'n},$$

$$\varepsilon_{i'v'} g_{v'n} = g_{v'0i'v'} + \sum_{v=1}^m \alpha_{vv'} i_v g_{vn} + \sum_{(v')=1'}^{m'} \alpha_{(v')v'} i'_{v'} g_{(v')n},$$

где $i_v = A_v, B_v, C_v, \dots$; $i'_{v'} = A'_{v'}, B'_{v'}, C'_{v'}, \dots$; $v = 1, 2, \dots, m$; $v' = 1', 2', \dots, m'$.

Благодаря этой подстановке число неизвестных уменьшилось на $\sum_{v'=1'}^{m'} r'_{v'}$

поэтому в системе (4) теперь содержится $\sum_{v=1}^m r_v + m + \sum_{v'=1'}^{m'} r'_{v'} + m'$ неизвестных, число же уравнений осталось то же, что и в системе (2).

Для реакторов с независимым свежим питанием

$$g_{vn} = \sum_{i=A} g_{vni_v} \quad (5)$$

Подставляя (5) в (4), получим:

$$g_{vn} = g_{v0} + \sum_{(v)=1}^m \alpha_{(v) \ v} g_{(v) \ n} + \sum_{v'=1'}^{m'} \alpha_{v' \ v} g_{v' \ n}, \quad (6)$$

$$\varepsilon_{i' \ v} g_{v' \ n} = g_{v'0 i' \ v} + \sum_{v=1}^m \alpha_{vv' i' \ v} g_{vn} + \sum_{(v')=1'}^{m'} \alpha_{(v') \ v' i' \ v} g_{(v') \ n},$$

где $i'_v = A'_v, B'_v, C'_v, \dots; v = 1, 2, \dots, m; v' = 1', 2', \dots, m'$.

После этой подстановки система (6) состоит из $m + \sum_{v'=1'}^{m'} r'_{v'}$ уравнений

и содержит $m + \sum_{v'=1'}^{m'} r'_{v'} + m'$ неизвестных, т. е. число неизвестных на n больше числа уравнений.

Для решения этой системы мы воспользуемся предложенным одним из нас ⁽²⁾ законом приведения смесей для заданного соотношения, который для данного сырья гласит: в каждом реакторе с зависимым свежим питанием по крайней мере один из компонентов свежего сырья равен нулю ($g_{v'0 i' \ v} = 0$).

Если комплексная система состоит из реакторов с независимым и зависимым питанием, то в каждом реакторе с зависимым питанием количество свежей загрузки одного компонента может быть принято за нуль, если же система состоит из реакторов с зависимым питанием, то один из компонентов одного реактора должен быть известным, а в остальных реакторах по одному компоненту можно принять равным нулю.

Таким образом, система (6) становится вполне определенной потому что она состоит из $m + \sum_{v'=1'}^{m'} r'_{v'}$ уравнений и содержит столько же неизвестных. При этом система (6) будет состоять из $m + m'$ уравнений, имеющих известные свободные члены, и $\sum_{v'=1'}^{m'} r'_{v'} - m'$ уравнений, имеющих неизвестные свободные члены.

Поэтому систему можно решать, разбивая ее на две части:

1. Уравнения с неизвестными свободными членами, полученные из (6), образуют систему

$$g_{vn} = g_{v0} + \sum_{(v)=1}^m \alpha_{(v) \ v} g_{(v) \ n} + \sum_{v'=1'}^{m'} \alpha_{v' \ v} g_{v' \ n},$$

$$\varepsilon_{i' \ v} g_{v' \ n} = \sum_{v=1}^m \alpha_{vv' i' \ v} g_{vn} + \sum_{(v')=1'}^{m'} \alpha_{(v') \ v' i' \ v} g_{(v') \ n}, \quad (7)$$

где $v = 1, 2, \dots, m; v' = 1', 2', \dots, m'$.

После того как будут определены общие загрузки из (7), необходимо рассчитать покомпонентный состав независимых загрузок, пользуясь выражением (5) и зная покомпонентное значение каждого α_{i_v} . Таким образом, зная количество каждого компонента в общей загрузке каждого реактора с независимым питанием, можно судить о том, насколько принятые выходы реакции обеспечиваются сырьем данного состава. Если принятые выходы реакции не соответствуют составу общей загрузки, то необходимо задаваться другими выходами и систему решать, пока не будет соответствия между составом загрузки и выходами.

2. Количество отдельных компонентов всех видов свежего сырья, за исключением одного из компонентов сырья каждого реактора, принятого равным нулю, определяется из следующего выражения, полученного путем подстановки найденных из (7) значений общих загрузок в соответствующие уравнения системы (6):

$$g_{v'oi''_{v'}} = \underbrace{\varepsilon_{i''_{v'}}}_{r'_{v'} - 1} g_{v'n} - \sum_{v=1}^m \alpha_{vv' i''_{v'}} g_{vn} - \sum_{(v')=1'}^{m'} \alpha_{(v') v' i''_{v'}} g_{(v') n} \quad (8)$$

где $i''_{v'} = A'_{v'}, B'_{v'}, C'_{v'}, \dots$; $v' = 1', 2', \dots, m'$.

Таким образом завершается решение системы (6). Однако для того, чтобы полностью завершить решение системы (2), необходимо:

а) пользуясь системой (5) и зная соответствующий g_{vn} , определить покомпонентное количество свежей загрузки каждого реактора с независимым питанием;

б) зная $g_{v'n}$, с помощью системы (3) определить покомпонентное питание свежим сырьем каждого реактора с зависимым свежим питанием.

Все варианты решения системы (4) изложенным способом при принятии за нуль свежей добавки любых m' компонентов являются правильными. Каждый вариант требует принятия за нуль свежего питания определенных компонентов, которые заранее знать невозможно в силу неизвестности состава всех рециркулятов, поступающих в каждый реактор. Поэтому если рассчитанный вариант оказался нежелательным, то необходимо за нуль принимать свежую загрузку других компонентов и решать задачу несколько раз, пока не будет найден желаемый вариант.

Обычно в комплексной химической переработке требуется не отводить рециркуляты, а добиваться нужного состава путем добавления недостающих компонентов со стороны. При этом очень часто удается сразу установить, какой из компонентов в каждом реакторе зависимой системы имеет свежее питание, равное нулю.

Институт нефти
Академии наук АзербССР

Поступило
11 II 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. Ф. Нагиев, Доклад на Международном конгрессе по катализу в Филадельфии, сентябрь, 1956. ² М. Ф. Нагиев, Т. Н. Шахтахтинский, П. В. Карамзин, Изв. АН АзербССР, 12 (1956).

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

К. М. ТЮТИНА и Н. Т. КУДРЯВЦЕВ

**ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ СПЛАВА ОЛОВО-НИКЕЛЬ
ИЗ ХЛОРИД-ФТОРИДНЫХ РАСТВОРОВ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 23 I 1957)

Электроосаждение сплавов на основе олова представляет значительный интерес для гальванотехники. Покрытия такими сплавами отличаются рядом ценных качеств, которыми не обладают составляющие их металлы. Некоторые виды этих сплавов, как, например: олово—медь, олово—цинк, олово—свинец, успешно применяются в промышленности в качестве защитных и защитно-декоративных покрытий различных изделий из стали.

Большое практическое значение и теоретический интерес имеет разработанный в последнее время ^(1,2) процесс электроосаждения сплава олово—никель, содержащего до 65% олова. Этот сплав обладает высокой коррозионной стойкостью: он не растворяется в разбавленных минеральных кислотах, азотная кислота слабо реагирует с ним даже в концентрированном виде. При определенных условиях электролиза покрытие сплавом олово—никель получается блестящим непосредственно из ванны, без последующей полировки поверхности. По внешнему виду это покрытие напоминает блестящие никелевые или хромовые осадки, но с приятным розовым оттенком. Как показал рентгеноструктурный анализ ⁽²⁾, сплав Sn—Ni (65% Sn и 35% Ni) представляет собою интерметаллическое соединение, которое нельзя получить другим способом, кроме электролитического.

Для получения покрытия нами рекомендуются ⁽²⁾ следующие условия электролиза.

Состав электролита: 2,1—2,5 N NiCl₂+0,4—0,5 N SnCl₂+0,7 N NaF+1,0 N NH₄F; pH=4,0—4,5. Температура электролита 45—55°. Плотность тока — от 0,5 до 4,0 а/дм². Выход по току 96—98%. Аноды из олова и никеля при отношении поверхностей S_{Sn}:S_{Ni}=1:20. Средняя анодная плотность тока 0,5—1,0 а/дм² общей поверхности анодов.

Как известно, нормальные потенциалы олова и никеля различаются примерно на 0,1 в, причем потенциал никеля отрицательнее потенциала олова. Если же к хлористому электролиту добавить фтористые соли натрия и аммония, то катодные потенциалы выделения олова приобретают более отрицательные значения, чем потенциалы выделения никеля в таком же растворе. Повышение катодных потенциалов олова при добавлении фторидов к раствору хлористого олова происходит, очевидно, за счет образования прочных комплексных ионов SnF₄^{''} и SnCl₂F₂^{''}, разряд которых требует повышенной энергии активации. Таким образом, в присутствии фторидов достигается сближение потенциалов олова и никеля и становится возможным их совместное осаждение на катоде.

При сопоставлении поляризационных кривых выделения олова, никеля и сплава Sn—Ni при 50° (рис. 1) видно, что совместное выделение олова и никеля на катоде происходит при более положительном потенциале, чем выделение никеля и олова в отдельности: поляризационная кривая выделения сплава располагается значительно левее кривых выделения отдельных металлов. Для установления величины деполяризации были получены так-

называемые «кривые разложения» (рис. 1, 4, 5), рассчитанные на основе полученных значений плотностей тока для выделения каждого компонента сплава. Для этого при отдельных значениях потенциалов осаждения сплава сопределялись доли тока, затрачиваемые на выделение как олова, так и никеля в соответствии с составом сплава. При этом затраты тока на выделение водорода во внимание не принимались, так как выход металла по току почти во всех случаях был одинаков и близок к теоретическому (96—100%).

Как видно из диаграммы рис. 1, кривые разложения 4 и 5 расположены значительно левее (ближе к кривой для сплава), чем экспериментальные кривые 1 и 2, полученные для тех же металлов в отдельности. Разница в значениях потенциалов, полученных экспериментально и расчетным путем при плотности тока 2,5—3,0 а/дм², составляет около 80 мв.

Таким образом в данном случае имеет место значительная деполаризация, обусловленная, по-видимому, уменьшением свободной энергии при образовании химического соединения — сплава Sn—Ni.

Как показали наши исследования, состав сплава мало зависит от концентрации олова и никеля в электролите и от природы катиона фтористых солей. Последняя, однако, играет большую роль в изменении физико-химических свойств осадков. В присутствии фтористого аммония осадки получают блестящими и хрупкими (с трещинами), в то время как в электролите с добавкой одного фторида натрия они матовые и эластичные. При одновременном присутствии фторидов натрия и аммония осадки получают блестящими, но менее эластичными.

Изменения плотностей тока в широких пределах от 0,5 до 4,0 а/дм² при температуре от 45 до 70° также мало влияют на состав катодного осадка, что обеспечивает возможность получения сплава одинакового состава на различных участках рельефных изделий.

Интервал плотностей тока, при котором получают блестящие осадки, зависит от температуры и pH электролита: с повышением pH и температуры электролита интервал допустимых плотностей тока сокращается. Наиболее широкий интервал плотностей тока (1—4 а/дм²) для получения блестящих осадков на катоде соответствует кислотности электролита pH 2,5 при температуре 50—70° и pH 4,5 — при температуре 45—50°.

Исследования рассеивающей способности электролитов путем измерения распределения металла на угловом катоде (3) показали, что при электроосаждении сплава олово—никель из хлорид-фторидного раствора она несколько выше, чем при блестящем никелировании.

Покрyтия сплавом Sn — Ni толщиной 15 м на стали с подслоем меди толщиной 20—30 м не обнаруживают пористости при испытании их раствором железосинеродистого калия и поваренной соли.

Установлено, что в осадках сплава олово—никель имеются внутренние напряжения расширения, причем в присутствии фтористого аммония они значительно больше и увеличиваются с повышением плотности тока. В осадках из электролита с добавкой фтористого натрия величина внутренних

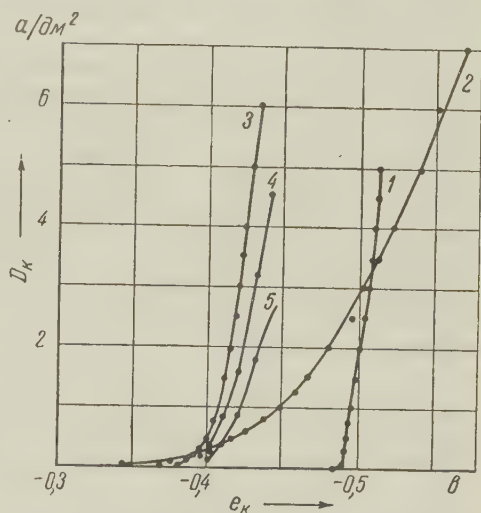


Рис. 1. Катодная поляризация при электроосаждении олова, никеля и сплава Sn—Ni из хлорид-фторидных электролитов при температуре 50°: 1—0,5 N SnCl₂+0,7 N NaF+1,0 N H₄HF; 2—2,5 N NiCl₂+1,0 N NH₄F; 3—2,5 N NiCl₂+0,5 N Sn Cl₂+0,7N NaF+1,0 N NH₄F; 4 — кривая разложения для олова; 5 — кривая разложения для никеля

напряжений незначительна и не изменяется с плотностью тока. При совместном присутствии обоих фторидов внутренние напряжения приближаются к значениям для электролита с добавкой фтористого натрия.

Измерения микротвердости на приборе ПМТ-3 показали, что осадки Sn — Ni, полученные из электролита с добавками обоих фторидов (NaF и NH_4F), имеют твердость порядка 500—600 кг/мм².

Для получения осадков с пониженным содержанием олова было исследовано влияние добавок различных органических веществ, которые повышают катодную поляризацию при выделении олова. Оказалось, что наиболее эффективно действует в этом отношении парафенолсульфоновая кислота. Присутствие в хлорид-фторидном электролите парафенолсульфоновой кислоты в количестве 0,5 М/л снижает содержание олова в осадке до 53%, причем состав осадка сохраняется постоянным в широком интервале плотностей тока от 0,15 до 4,5 а/дм². Однако при температуре 50° блестящие осадки в этом электролите получаются только при низких плотностях тока до 0,5 а/дм². Выяснилось, что парафенолсульфоновая кислота резко (на 150—200 мВ) повышает катодную поляризацию при выделении олова из хлорид-фторидного электролита. На поляризацию при выделении никеля эта добавка почти не оказывает влияния. Таким образом, в присутствии парафенолсульфоновой кислоты процесс выделения олова значительно тормозится, что вызывает снижение его содержания в сплаве. Вместе с тем парафенолсульфоновая кислота способствует образованию на катоде более эластичных осадков сплава олово—никель, не имеющих трещин даже при большом содержании фтористого аммония.

В электролите с повышенным содержанием фтористого аммония (60 г/л) в присутствии парафенолсульфоновой кислоты (0,5 М/л) допустимый предел плотностей тока, при которых получают блестящие осадки, значительно увеличивается: при температуре 50° — до 2 а/дм², при температуре 70° — до 4,5 а/дм².

Таким образом, для получения сплава олово—никель, содержащего около 50% Sn, можно рекомендовать следующие условия электролиза:

Состав электролита: 2,5 N NiCl_2 + ~0,5 N SnCl_2 + ~1,6 N NH_4F + парафенолсульфоновая кислота 0,5 М/л; pH ~ 4,5. Температура электролита 50—70°. Плотность тока на катоде 0,5—4,0 а/дм². Анодный режим — как указано выше.

Были проведены также опыты по электроосаждению сплава олово—никель с наложением переменного тока и периодическим изменением направления постоянного тока (реверсия тока). Выяснилось, что оба эти фактора не оказывают заметного влияния на состав осадка, качество же осадка при этом значительно ухудшается.

Тема этой работы была предложена чл.-корр. Н. А. Изгарышевым. Начало работы было проведено под его руководством и при его активном участии. Преждевременная смерть помешала ему довести эту работу до конца.

Московский химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева

Поступило
20 XI 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ J. W. Cuthbertson, N. Parkinson, H. Rooksby, J. Electrochem. Soc. 100, 3 (1953). ² К. М. Тютина, Автореферат кандидатской диссертации МХТИ им. Д. И. Менделеева, М., 1955. ³ Н. Т. Кудрявцев и А. А. Никифорова, ЖПХ, 22, № 4 (1949).

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Н. Е. ФИЛОНЕНКО, И. В. ЛАВРОВ, О. В. АНДРЕЕВА и Р. Л. ПЕВЗNER

О ГЛИНОЗЕМИСТОЙ ШПИНЕЛИ Al_2O_3

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 12 III 1957)

При микроскопическом исследовании продуктов восстановления твердым углеродом составных частей высокоглиноземистой шихты (для получения электрокорунда) нами была обнаружена резорбция корунда с образованием прозрачной изотропной фазы со светопреломлением, колеблющимся в отдельных зернах в интервале 1,77—1,80. Наиболее крупные (до 0,2 мм) октаэдры изотропной фазы наблюдались в полированном шлифе образца, полученного нагреванием при 1900° в течение 30 мин. шихты состава: SiO_2 , 9,38%, Fe_2O_3 20,30%, Al_2O_3 60,90%, CaO 1,64%, C 7,73%, сумма 99,95% (рис. 1).

Определение микротвердости основных двух фаз, слагающих образец, на приборе ПМТ-3 дало следующие результаты: микротвердость изотропной фазы 2070 кг/мм², микротвердость корунда 2150 кг/мм².

Рентгеновским исследованием установлено, что изотропная фаза имеет кубическую гранецентрированную структуру шпинельного типа с параметром решетки $a = 7,915 \text{ \AA}$.

Как известно, подобной структурой и близким по величине параметром решетки $a = 7,90\text{—}7,91 \text{ \AA}$, обладает $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (¹⁻³). При этом полученные кристаллизацией из Li_2O -содержащего глиноземистого расплава октаэдры глинозема имели светопреломление $N = 1,736$ и были устойчивы при нагревании в течение нескольких часов при 1600°, однако после расплавления переходили в корунд. Обнаруженная нами изотропная фаза, хотя и имела параметр решетки близкий к параметру решетки глинозема, но отличалась значительно более высоким светопреломлением (превышающим светопреломление корунда), возникала в результате растворения корунда и была устойчива при 1900°.

Все вышеизложенное позволило нам предположить, что в результате взаимодействия корунда с углеродом возникает соединение по реакции: $3\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{C} = 2\text{Al}_2\text{O}_4 + \text{CO}$. Для проверки этого предположения и выяснения условий образования и природы изотропной фазы нами были приняты опыты по ее синтезу. С этой целью изготовлялась шихта из специально очищенного высокодисперсного (2—0 μ) γ -глинозема (сумма примесей менее 0,2%) и нефтяного кокса (зернистостью 50—0 μ), содержавшего около 0,5% золы. Шихта изготовлялась из 100 вес. частей глинозема и 4 вес. частей нефтяного кокса, т. е. была близка к стехиометрическому составу по вышеуказанной реакции.

Из тщательно перемешанной шихты прессовались брикеты $d = 15 \text{ мм}$ и $h = 8 \text{ мм}$. Термическая обработка брикетов производилась в печи Таммана в интервале 1500—1800° с часовой выдержкой при заданной температуре. Брикеты помещались в печь в закрытом графитовом тигле. Полученные образцы подвергались микроскопическому анализу иммерсионным методом и в полированных шлифах и некоторые из них — химическому анализу.

Синтезированный при 1500° образец имел черный цвет и содержал, по данным химического анализа, 3,75% $\text{C}_{\text{своб}}$. Прозрачная фаза в образце была представлена корундом. Образцы, синтезированные при 1600° и выше, имели белый цвет, не содержали корунда и состояли почти нацело из изотроп-

ной фазы. При 1600° изотропная фаза была представлена изометричными зернами размером $2-4\mu$ со светопреломлением $1,76-1,78$. Кроме них в небольшом количестве наблюдались агрегаты, сложенные микролитами с высоким свето- и двупреломлением. При 1700° , наряду с изометричными зернами изотропной фазы размером $6-10\mu$, наблюдались неправильные по форме рекристаллизованные ее участки с многочисленными газовыми включениями.

Светопреломление большей части зерен изотропной фазы находилось в пределах $1,77-1,78$, редкие ее зерна имели $N = 1,795 \pm 0,005$. Кроме того, в образце наблюдались вышеупомянутые яркополяризующие зернистые агрегаты. Как показал анализ, по Кьельдалю, образцов, синтезированных при 1600 и 1700° , они содержали соответственно $0,85$ и $0,93\%$ азота. Пересчет данных анализа дает содержание нитрида алюминия в образцах $2,49$ и $2,72\%$. Ему, очевидно, и принадлежали обнаруженные под микроскопом микролиты с высоким свето- и двупреломлением.

При 1750° шихта спеклась в сплошную массу, насыщенную многочисленными пузырьками газа. Ни в иммерсионных препаратах, ни в полированных шлифах не удавалось различить отдельных кристаллов изотропной фазы (рис. 2). На периферии образца наблюдались агрегаты, сложенные тончайшими удлинненными пластинками неизвестной фазы со светопреломлением $N_g = 2,010 \pm 0,005$, $N_p = 1,985 \pm 0,005$, $N_g - N_p = 0,025$. При 1800° строение образца резко изменилось: он сложился изометричными кристаллами изотропной фазы размером $60-100\mu$; некоторые из них имели двойниковое строение (рис. 3). Все кристаллы изотропной фазы обладали светопреломлением свыше $1,78$, многие из них имели $N = 1,795 \pm 0,005$. Между ними наблюдались в небольшом количестве тончайшие пластинки вышеупомянутой неизвестной фазы.

Для дальнейших исследований изотропная фаза выделялась из образцов, полученных при 1600 , 1700 и 1750° . Для этого истертые в тонкий порошок пробы подвергались кипячению в течение 1 часа в 10% растворе едкого натра. Микроскопический анализ тщательно промытых и прокаленных при 1000° порошков показал, что они состоят из прозрачных зерен изотропной фазы, иногда с незначительными примазками глинозема. Отдельные порции порошков были использованы для химического, рентгеновского и спектрального анализов, определения удельного веса и изучения химической устойчивости изотропной фазы. Кроме того, два небольших осколка, выделенные из центральной части образца, синтезированного при 1750° и нацело состоящие из изотропной фазы, послужили для определения ее температуры плавления.

Химический анализ сплавленных с пиросульфатом калия порошков дал содержание глинозема в образцах, синтезированных при $1600^{\circ}-104,6\%$, при $1700^{\circ}-104,8\%$ и при $1750^{\circ}-105,3\%$. Эти результаты наиболее близки к расчетному привесу ($5,5\%$) шпинели состава Al_2O_3 . Пересчет данных химического анализа на молекулярные количества дает следующие составы синтезированной шпинели: при $1600^{\circ}-AlO \cdot 1,26 Al_2O_3$, при $1700^{\circ}-AlO \cdot 1,21 Al_2O_3$ и при $1750^{\circ}-AlO \cdot 1,06 Al_2O_3$.

Рентгеновское исследование образца, синтезированного при 1600° (после его промывки в $NaOH$), показало, что он сложен одной фазой, которая представляет собою гранецентрированную структуру шпинельного типа с параметром решетки $a = 7,92 \text{ \AA}$ (рентгенсъемка производилась в порошковой камере $d = 57,3 \text{ мм}$, на $Co-K_{\alpha}$ -излучении, столбик $d = 0,5 \text{ мм}$).

Спектральный анализ производился на спектрографе ИСП-22 в активизированной дуге переменного тока между медными электродами. Порошкообразная проба шпинели, а также взятые для сравнения пробы исходного γ -глинозема и обогащенного белого электрокорунда укладывались тонким слоем ($0,1 \text{ мм}$) каждая на отдельную медную пластинку движущегося нижнего электрода. Скорость перемещения нижнего электрода $1,7 \text{ мм/сек}$, междуэлектродный промежуток $2,5 \text{ мм}$, ширина щели спектрографа 10μ , сила

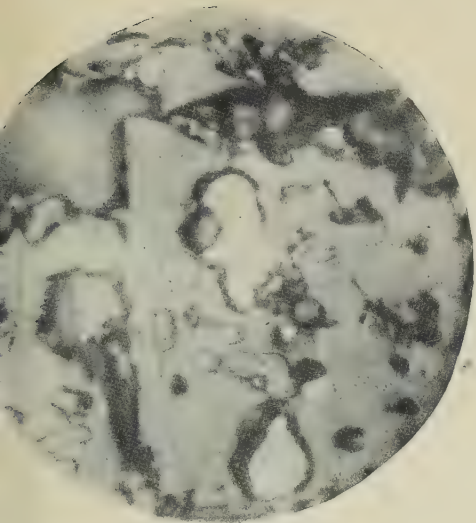


Рис. 1.

Рис. 1. Октаэдр неизвестной фазы с округлыми включениями корунда (серые) и ферросплава (белые). Свет отраженный. 250 ×

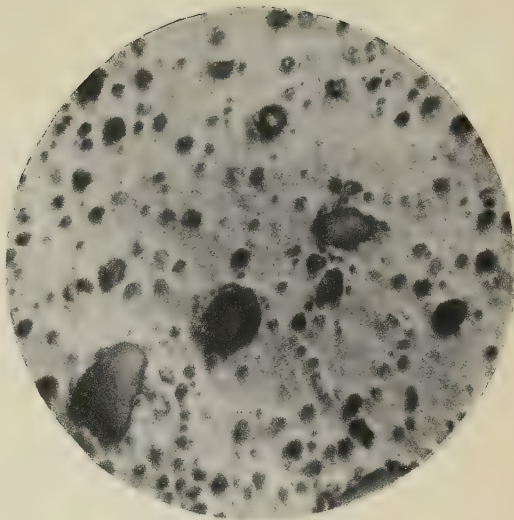


Рис. 2.

Рис. 2. Изотропная фаза с газовыми включениями (черные). Свет отраженный 250×

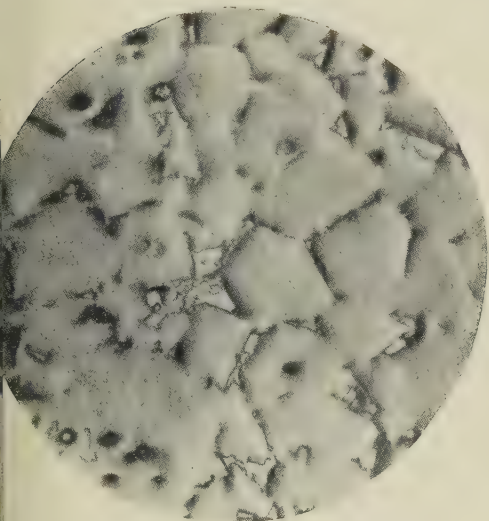


Рис. 3.

Рис. 3. Кристаллы изотропной фазы (светло-серые); мелкие участки неизвестной фазы (белые). Свет отраженный. 250 ×.

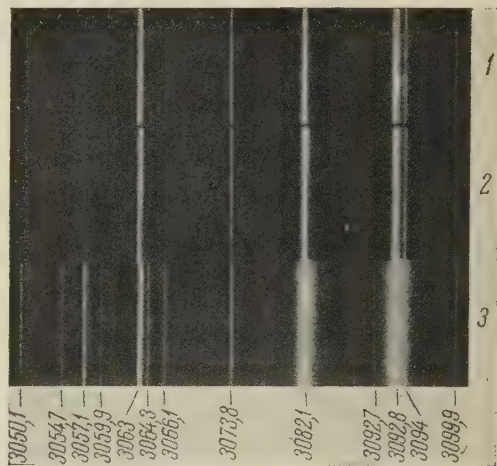
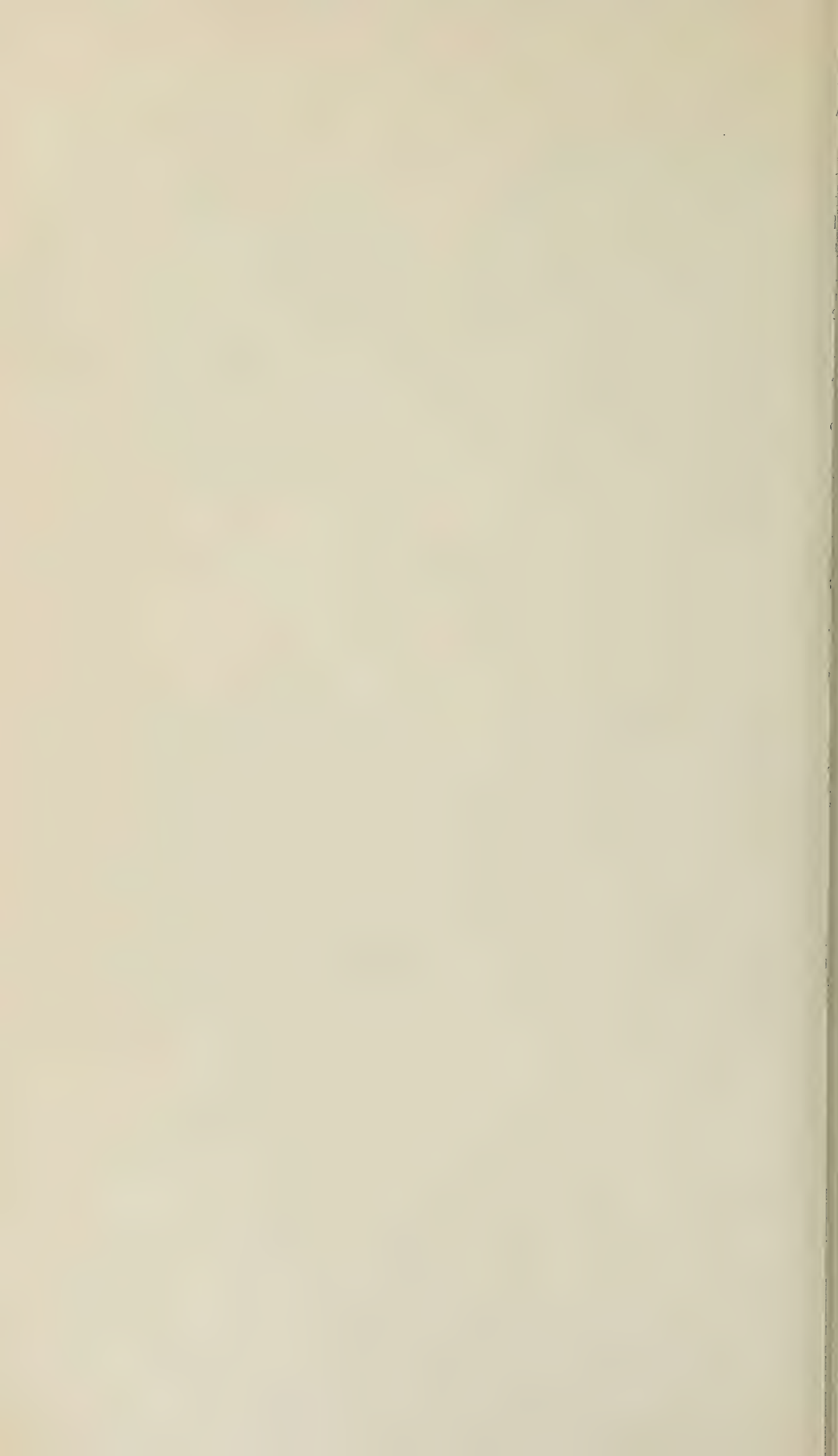


Рис. 4

Рис. 4. Участок спектрограмм: γ -глинозема (1), корунда (2) и шпинели $\text{AlO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (3)



тока 3,5 а, экспозиция 25 сек. На рис. 4 представлены спектры проб на участке от $\lambda = 3000 \text{ \AA}$ до $\lambda = 3100 \text{ \AA}$, где расположено наибольшее количество дуговых спектральных линий алюминия. Отчетливо видно, что алюминий в спектрах γ -глинозема и корунда представлен лишь самыми яркими линиями: Al 3082,16 и дублетом Al 3092,7, Al 3092,8. В спектре шпинели эти линии значительно интенсивнее, чем в спектрах γ -глинозема и корунда, кроме того в спектре шпинели вышли еще 6 линий: Al 3050, Al 3054, Al 3057, Al 3059, Al 3064 и Al 3066, — характерных для восстановленного алюминия.

Столь значительное увеличение интенсивности и количества линий алюминия объясняется, по-видимому, более слабой связью между Al и O в шпинели, чем в γ -глиноземе и корунде. Спектральный анализ не обнаружил в шпинели даже следов углерода.

Удельный вес шпинели, определенный пикнометрически, $d = 3,84$. Температура плавления шпинели, по определению Ф. Я. Галахова и А. Е. Аппена (Институт химии силикатов), $1980\text{--}1990^\circ$; параллельно произведенное контрольное определение дало температуру плавления корунда 2050° . Шпинель не подвергается действию сильных щелочей и кислот, ни на холоду, ни при кипячении, и не окисляется при прокаливании в токе кислорода при 1000° .

Во время подготовки нашей работы к печати было опубликовано исследование системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Al}_4\text{C}_3$ ⁽⁴⁾. Авторы также обнаружили, что глинозем в системе представлен изотропной фазой. Однако авторы не подвергли эту фазу химическому анализу, не определили ее светопреломления, а на основе рентгеновского анализа (результаты которого не приводятся в статье) отождествили ее с $\delta = \text{Al}_2\text{O}_3$ ⁽⁵⁾. Авторы ⁽⁴⁾ установили, что изотропный глинозем образует эвтектику с оксикарбидом состава $4 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_4\text{C}_3$ (оптические свойства которого не приводятся). Очевидно, пластинки тетраоксикарбида алюминия и наблюдались между кристаллами шпинели (рис. 3).

Таким образом, взаимодействием глинозема с твердым углеродом в интервале $1600\text{--}1800^\circ$ синтезирована шпинель состава $\text{AlO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, обладающая весьма высокой температурой плавления ($1980\text{--}1990^\circ$), высокой микротвердостью ($H = 2070 \text{ кг/мм}^2$), а также химической устойчивостью.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт абразивов и шлифования

Поступило
12 III 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. G. Burgers, A. Claassen, I. Zernike, Zs. f. Phys., **74**, 596 (1932).
² K. Brill, Zs. Kristallogr., **83** (1923). ³ H. B. Barlett, J. Am. Ceram. Soc., **15**, 361 (1932). ⁴ L. M. Foster, F. Long, M. S. Hunter, J. Am. Ceram. Soc., **39**, 1, 1 (1956). ⁵ H. C. Stumpf, A. S. Russell, J. W. Newsome, C. M. Tucker, Ind. and Eng. Chem., **42** (7), 1398 (1950).

Член-корреспондент АН СССР Д. М. ЧИЖИКОВ, Я. Я. СЛОБОДСКОЙ
и Ю. В. ЦВЕТКОВ

О КАТАЛИТИЧЕСКОМ ДЕЙСТВИИ ЦИНКА НА РАЗЛОЖЕНИЕ ОКСИ УГЛЕРОДА

Известно, что реакция разложения СО становится термодинамически возможной при температурах ниже 900° , однако в отсутствие катализаторов она практически не идет, в силу прочности связей атомов углерода и кислорода в молекуле СО (¹). Рядом работ (^{2,3}) было показано, что окислы металлов не катализируют реакции; катализаторами являются некоторые металлы (Fe, Ni, Co, Cr), особенно полученные в активной форме восстановлением.

В отношении каталитического действия цинка в литературе имеются противоречивые данные. Некоторые авторы (⁴⁻⁷) утверждают, что цинк является катализатором реакции разложения окиси углерода, другие (^{2,8,9}) отрицают это и, наконец, третьи (^{10,11}), установив ускорение реакции, считают причиной этого химическое взаимодействие Zn с СО₂, образующимся при диссоциации СО. Вместе с тем, в вышедших в последнее время монографиях (^{12,13}) утверждается, что цинк совершенно пассивен по отношению к рассматриваемой реакции.

Вопрос о влиянии цинка на реакцию разложения окиси углерода имеет важное практическое значение. Общеизвестны, например, факты разрушения верхней части доменных печей при плавке руд с незначительным содержанием цинка. Причиной этого является (¹⁴) отложение сажистого углерода и формирование в порах кладки печи окиси цинка, образовавшейся в результате окисления цинка углекислотой, являющейся продуктом каталитического разложения окиси углерода. Этот же процесс может иметь место в пирометаллургии цинка при конденсации его из парогазовой смеси. Окисление цинка в этих условиях приводит к снижению выхода жидкого металла.

Исследуя отдельно кинетику процесса восстановления окиси цинка окисью углерода и процесс конденсации паров цинка в чистой окиси углерода, мы наблюдали выделение сажистого углерода, являющегося продуктом ее разложения.

Изучение кинетики восстановления окиси цинка окисью углерода проводилось на вакуумной установке с непрерывной циркуляцией газа-восстановителя и вымораживанием продукта восстановления СО₂ в ловушке с жидким азотом (¹⁵). Навеска в 0,5 г ZnO помещалась в корундизованную чашечку и подвешивалась на молибденовой цепочке. Реакционный сосуд был кварцевый. Инертность этих материалов по отношению к реакции $2\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$ известна из литературы. Это было подтверждено холостыми опытами. Перед каждым опытом система откачивалась до 10^{-3} мм рт. ст. и заполнялась чистой окисью углерода. Опыты проводились в интервале температур $600-1000^{\circ}$ и давлений 25—300 мм рт. ст.

При проведении экспериментов в интервале температур $600-700^{\circ}$ наблюдалось выделение сажистого углерода как на восстанавливаемом образце, так и на стенках реакционного сосуда в местах конденсации цинка. Наличие сажистого углерода фиксировалось визуальным наблюдением черноты

го налета, нерастворимого в кислотах и полностью сгоравшего при прокаливании в открытом тигле. При восстановлении окиси свинца в аналогичных условиях выделения сажистого углерода не наблюдалось.

Изучение физико-химических условий конденсации паров цинка проводилось в установке с непрерывной циркуляцией чистой СО над расплавленным цинком при барометрическом давлении и различных температурах. Навеска в 50 г цинка нагревалась при 800—1000°, а образовавшиеся пары цинка увлекались циркулирующей с различной скоростью (от 1 до 10 см/сек) окисью углерода в более холодные зоны кварцевой трубки. После осаждения цинка в конденсаторе, где температура снижалась до 500°, и полного улавливания оставшегося цинка в фильтре из гигроскопической ваты газ подвергался анализу.

В очищенной от цинка газовой смеси всегда обнаруживалось от 0,2 до 2,5% СО₂, в зависимости от начальной температуры смеси и содержания в ней цинка. Двуокись углерода поглощалась пропусканием смеси через концентрированный раствор КОН, колонку с натронной известью, после чего чистая СО снова протягивалась над цинком и т. д. После окончания опыта и вскрытия прибора во всех случаях на более холодных внутренних частях прибора (800—500°) обнаруживалось отложение значительных количеств сажистого углерода.

Заслуживает внимания тот факт, что в опытах, проводившихся с меньшей концентрацией цинка в газовой смеси, отложения углерода были более значительными. Так, при содержании 45,5% цинка в парогазовой смеси в отходящих из конденсатора газах содержалось 0,2% СО₂, а при содержании 22% цинка — 1% СО₂, при очень малой концентрации цинка (менее 0,5%) в газах содержалось 2,5% СО₂ и было получено наибольшее отложение сажистого углерода. Это дает основание полагать, что каталитическое влияние цинка имеет максимум, зависящий от оптимальной концентрации цинка.

В контрольных опытах, проведенных в тех же условиях в отсутствие цинка, не было обнаружено ни СО₂ в газах, ни образования сажистого углерода.

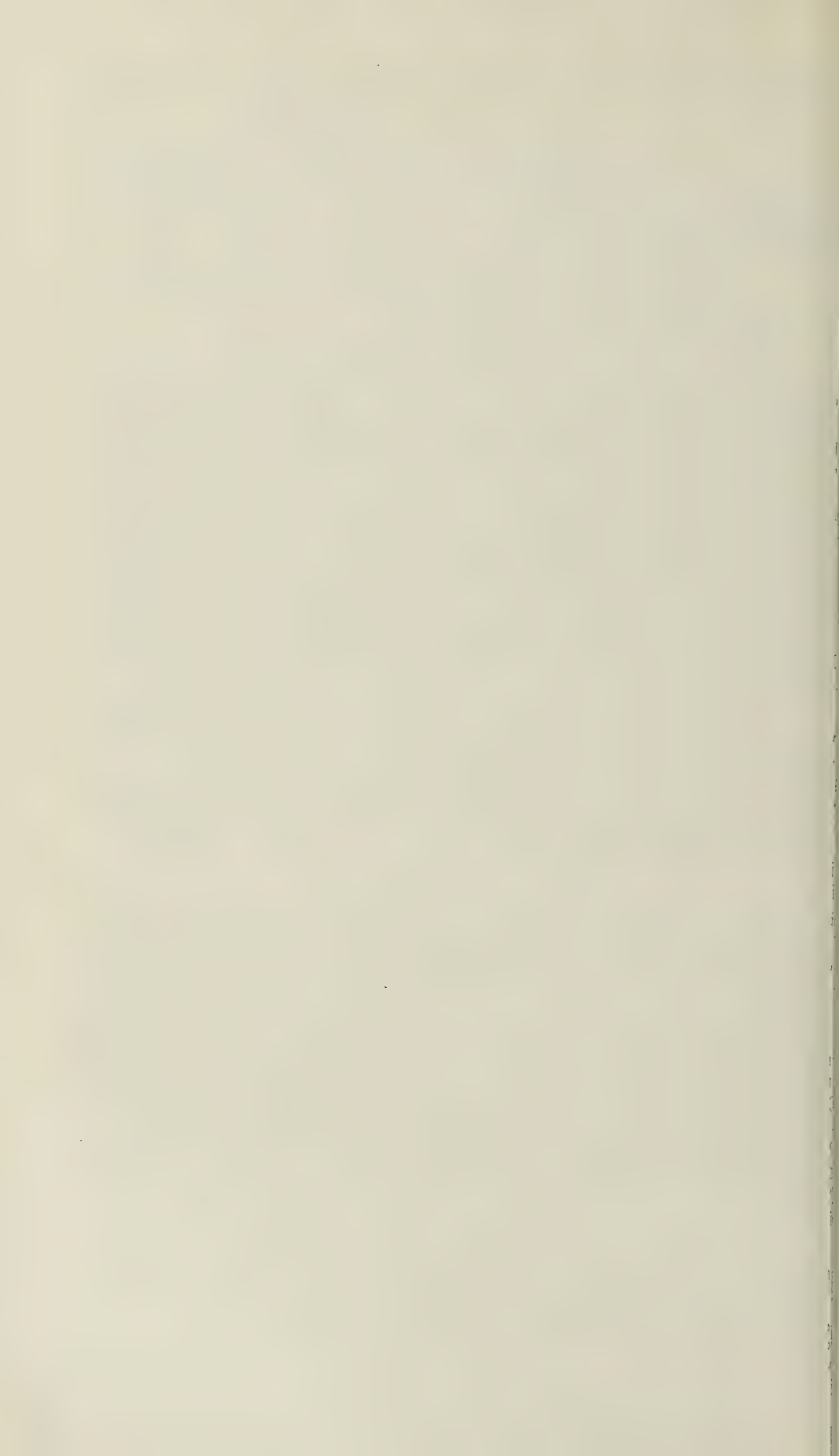
Приведенные наблюдения подтверждают каталитическое действие цинка на реакцию разложения окиси углерода в интервале температур 500—800°

Институт металлургии им. А. А. Байкова
Академии наук СССР

Поступило
26 II 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. В. Гельд, О. А. Есин, Изв. АН СССР, ОТН, № 6, 899 (1946). ² W. Baukloh, G. Nieber, Zs. anorg. Chem., 226, 321 (1936); W. Baukloh, G. Henke, Metallwiss., 19, 463 (1940). ³ Г. И. Чупаров, И. С. Куликов, Металлург, № 3, 3 (1937). ⁴ C. Maier, O. Ralston, J. Am. Chem. Soc., 48, 364 (1926). ⁵ К. Майер. Плавка цинка с точки зрения термодинамики, М., 1936. ⁶ А. П. Любан, Исследование ломеного процесса, М., 1948. ⁷ А. П. Любан, Сборн. научн.-тех. работ ВНИТО металлургов, Ленингр. отд. в. 1 (1949). ⁸ F. Hartmann, Stahl u. Eisen, 44 (1932). ⁹ М. М. Лакерник, Л. М. Рабичева, Сборн. тр. Гинцветмет, № 10, 200 (1955). ¹⁰ М. В. Луговцев, А. А. Сигов, И. Б. Страшников, Сталь, № 6, 195 (1945). ¹¹ Д. М. Чижиков, Е. И. Хазанов, А. Г. Никсенов, Цветн. металлы, 6 (1949). ¹² О. А. Есин, П. В. Гельд, Физическая химия пирометаллургических процессов, ч. I, 1951. ¹³ С. Т. Ростовцев, Теория металлургических процессов, 1956. стр. 298. ¹⁴ А. Л. Загянский, Изв. АН СССР, ОТН, 1, 96 (1955). ¹⁵ Д. М. Чижиков, Т. Г. Гвелесиани, Зав. лаб., 4, 499 (1956).



Д. Е. АЙЗЕНБЕРГ и Н. Е. БРАЖНИКОВА

О КОРРЕЛЯЦИИ НИЖНЕКАМЕННОУГОЛЬНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ДОНБАССА И ДРУГИХ РАЙОНОВ РУССКОЙ ПЛАТФОРМЫ

(Представлено академиком Н. М. Страховым 4 III 1957)

В результате работ последних лет авторами получен ряд новых данных, позволяющих внести уточнения в принятые ранее (^{11,12,14}) сопоставления нижнего карбона Донбасса и других бассейнов. Имеющиеся в настоящее время материалы дают также основание для обсуждения несколько измененного варианта унифицированной схемы стратиграфии нижнего карбона, предлагаемого авторами настоящего сообщения. Приведенные ниже представления базируются на выделении осадочных комплексов, состоящих из отложений, фиксирующих отдельные, крупные этапы геологической истории и обусловленные ими изменения органического мира (^{1,2,10}).

Новые данные, относящиеся к самой нижней части донецкого карбона, (зона $C_1^t a$), недавно были освещены в печати (^{4,7}).

Вышележащие отложения турнейского возраста — зоны $C_1^t b$, $C_1^t c$ и $C_1^t p$ (по схеме А. П. Ротая), образуют вместе с зоной $C_1^t a$ единый в генетическом отношении бузиновский осадочный комплекс (^{1,6}).

В отложениях зоны $C_1^t b$ встречены фораминиферы * — *Tuberitina*; *Archaeosphaera*, разнообразные *Parathurammina*, редкие *Bisphaera*, довольно частые *Glomospiranella*, *Tournayella discoidea* Dain., редкие эндотиры, среди которых можно отметить *Endothyra karakubensis* Dain., *End. glomiformis* Lip., *End. maxima* Brazhn. и др.; кораллы — *Michelinia* sp., *Syringopora ramulosa* Goldf., *Campophyllum caninoides* Sibly; брахиоподы — *Chonetes hardrensis* Rot., *Spirifer (Punctospirifer) cf. malevkenensis* Sok. (в основании зоны), частые *Sp. medius* Leb., *Martiniopsis waschkuricus* Fred. и др.; остракоды — *Bairdia tschernyschevi* Gor., *B. businovaensis* Gor., *Cavelina alta* Gor., *Paraparchites okeni* (Münst.) и др. Зона $C_1^t b$, по представлениям авторов, сопоставляется с верхней частью малевской (ци-териновые слои) и упинской толщей Подмосковного бассейна.

Для отложений зон $C_1^t c$ и $C_1^t d$ характерны фораминиферы — *Parathurammina*, *Tournayella*, *Carbonella*, *Brunsia*, *Quasiendothyra*, многочисленные, разнообразные эндотиры, в том числе *Endothyra glomiformis* Lip., *End. ex gr. spinosa* N. Tschern., *End. staffelliformis* N. Tschern., а также *Spiroplectammina* и др.; кораллы — *Syringopora reticulata* Goldf., *Zaphrentis* sp., *Caninia* sp., *Campophyllum* sp., *Cyatoclisia modavense* (Salee) и др.; брахиоподы — *Chonetes hardrensis* Rot., *Ch. dalmanianus* var. *intermedia* Rot., *Productus (Pustula) pustulosiformis* Rot., *Pr. (Linoproductus) globosus* (Garw.), *Spirifer aff. tornacensis* Kon., *Sp. desinuatus* Liss. и др.; остракоды — *Paraparchites suborbiculatus* (Münst.), *Bairdia tschernyschevi* Gor., *Microhelminella subcorbuloides* (J. et K.).

Зоны $C_1^t c$ и $C_1^t d$ сопоставляются с чернышинской толщей Подмосковья; аналоги верхней части зоны $C_1^t d$ в Подмосковном бассейне, по-видимому,

* Приведенные в статье определения фауны фораминифер выполнены Н. Е. Бражниковой, кораллов Н. П. Василюк, брахиопод Д. Е. Айзенвергом, пелеципод М. Т. Анастасьевой, остракод С. В. Гораксом. В некоторых случаях использованы списки фауны, опубликованные А. П. Ротаем (^{12,13}).

размыты. На Урале зонам $C_1^t c$ и $C_1^t d$ отвечают черепетский и чикманский горизонты Н. П. Малаховой ⁽⁹⁾. Возраст рассматриваемых отложений датируется как чернышинский подъярус турнейского яруса.

Залегающие выше по разрезу отложения зон $C_1^v a$, $C_1^v b$, $C_1^v c$, $C_1^v d$ и $C_1^v e$ схемы А. П. Ротая, образующие еленовский осадочный комплекс ⁽⁶⁾, уже были рассмотрены в свете имеющихся теперь новых данных ⁽⁵⁾.

Вышележащие зоны $C_1^v f$, $C_1^v g$ и нижняя часть $C_1^n a$ Донбасса сложены осадками следующего во времени этапа геологической истории (ефремовский осадочный комплекс ⁽⁶⁾).

Зону $C_1^v f$ характеризуют: фораминиферы — *Saccamminopsis*, *Ammodiscus*, *Endothyra* ex gr. *bradyi* Mikh., *End. omphalota* Raus. et Reith., *End. globulus* (Eichw.), *End. crassa* Brady и многие другие эндотиры, *Samarina*, *Bradyina rotula* (Eichw.), *Palaeotextularia*, *Cribrostomum*, *Climacamina*, *Tetrataxis*, *Valvulinella*, *Monotaxis*, многочисленные разнообразные архедискусы, в том числе *Archaediscus moelleri* var. *gigas* Raus., обильные *Eostaffella* и *Parastaffella* и др.; водоросли *Calcifolium*, строматолиты; кораллы — *Syringopora gracilis* Keys., *S. conferta* Keys., *S. ilariae* Vass., *Multithecopora donbassica* Vass., *Diphyphyllum lateseptatum* M'Coy, *Lithostrotion junceum* Flem., *L. irregulare* Phill., *L. rossicum* Stuck., *Lonsdaleia*, *Dibunophyllum turbinatum* M'Coy, *Aulophyllum*, *Chaetetipora* и др., а также многочисленные брахиоподы ⁽¹³⁾. Зона $C_1^v f$ сопоставляется с алексинской и михайловской толщами Подмосковья.

Отложения зоны $C_1^v f$ на основании изучения брахиопод ⁽¹³⁾ и фораминифер и отчасти по литологическим признакам можно подразделить на две части — подзоны $C_1^v f_1$ и $C_1^v f_2$.

Зона $C_1^v g$ на основании лито-фациальных и фаунистических признаков также расчленяется на две подзоны: $C_1^v g_1$ (от кровли B_1 до кровли B_{12} включительно) и $C_1^v g_2$ (вся вышележащая часть разреза до подошвы известняка C_1). В подзоне $C_1^v g_1$ определены фораминиферы — *Ammodiscus*, *Nanicella* ex gr. *ammonoides* (Brady), *Endothyra* ex gr. *bradyi* Mikh., *End. ex gr. crassa* Brady, *Palaeotextularia*, *Tetrataxis* (часто), *Valvulinella*, *Monotaxis*, *Archaediscus*, *Eostaffella*, *Parastaffella* и др.; водоросли *Calcifolium*, строматолиты; обильные остатки криноидей; кораллы — *Lithostrotion junceum* Flem., *L. rossicum* Stuck., *Aulina rotiformis* Smith, *Aul. carinata* (Carr.), *Dibunophyllum turbinatum* M'Coy, *Chaetetella* cf. *repens* Sok. и др.; брахиоподы — *Rhipidomella michelini* Ev., *Chonetes* cf. *laguessianus* Kon., *Productus* (*Gigantoproductus*) *giganteiformis* Liss., Pr. (*Gigantoproductus*) *latissimus* Sow., *Spirifer trigonalis* Mart., *Sp. pellaensis* Well., *Athyris ambigua* Sow. и многие другие; пелециподы — *Nuculavus luciniformis* (Phill.), *Anthraconeilo olegieformis* Schul., *Anthr. inflata* Anast., *Posidoniella* sp. и др.

Подзона $C_1^v g_1$ сопоставляется с веневской толщей Подмосковного бассейна и отвечает верхней части окского подъяруса визейского яруса.

В осадках верхней части зоны $C_1^v g$ (= подзона $C_1^v g_2$) и нижней части $C_1^n a$, — до песчаника под известняком C_3 (= подзона $C_1^n a_1$) определены редкие фораминиферы, относящиеся преимущественно к родам — *Hyperammina*, *Endothyra*, *Tetrataxis*, *Archaediscus*, *Eostaffella*; строматолиты; частые остатки криноидей; брахиоподы — *Lingula* sp., *Chonetes laguessianus* Kon., *Productus* (*Gigantoproductus*) *latissimu* Sow. (много в $C_1^n a_1$), Pr. (*Buxtonia* *scabriculus* Mart., *Camarotoechia* ex gr. *trisulcosa* Kon. и др.; пелециподы — *Nuculavus luciniformis* (Phill.), *Anthraconeilo olegieformis* Schul., *Polidevicia* sp., *Solenomorpha parallela* (Hind.), *Posidonomya* и ряд других. Общий характер биоценоза резко обедненный (особенно в подзоне $C_1^v g_2$).

Подзоны $C_1^v g_2$ и $C_1^n a_1$ сопоставляются с тарусскими и стешевскими

Таблица 1

Донбасс			Воронежский карбон (по В. Н. Тихому)	Подмосковный бассейн	Унифицированная схема 1951 г. (с изменениями по Д. Е. Айзенвергу и Н. Е. Бражниковой)		
региональная схема	по ГК	по А. П. Ротаю с добавлениями по Д. Е. Айзенвергу и Н. Е. Бражниковой			горизонты	подъярусы	ярусы
мפלסקсы, одком-плсксы	свиты	зоны, подзоны	горизонты	толщи	горизонты	подъярусы	ярусы
Амвросиевский C_2^{Am}	C_2^{Am}	C_1^5	F_1 $C_1^n e$	перерыв			башкирский
Старобешевский C_1^{Sb}	$C_1^{Sb_2}$	C_1^4	E_1 $C_1^n d$ $C_1^n c$	$C_1^n 1$			бешевский C_1^{2-4}
	$C_1^{Sb_1}$	C_1^3	$C_1^n b$ D_1 $C_1^n a_2$	$C_1^v 6$	стешевская тарусская	стешевский тарусский	серпуховский C_1^{2-3}
Ефремовский C_1^{Ef}	$C_1^{Ef_2}$	C_1^2	C_1 $C_1^v g_2$	$C_1^v 3 - C_1^v 5$	веневская	веневский	окский C_1^{2-2}
	$C_1^{Ef_1}$		B_{12} $C_1^v g_1$ B_1 $C_1^v i$	$C_1^v 2$	михайловская алексинская	михайловский алексинский	яснополянский C_1^{2-1}
Еленовский C_1^{El}	$C_1^{E_2}$		$C_1^v e$ $C_1^v d$	$C_1^v 1$	тульская	тульский	визейский (C_1^2)
	$C_1^{E_1}$	C_1^1	ольгинская толща $C_1^v c$ $C_1^v b$	угленосная	угленосная толща	ольгинская толща	
Бузюновский C_1^{Bz}	$C_1^{Bz_2}$		$C_1^v a$	перерыв	сталиногорский	луньевская толща	чирнышинский C_1^{1-2}
			$C_1^t d$	разрыв		чирнышинский	лихвинский C_1^{1-1}
			$C_1^t c$			чирнышинский	турнейский (C_1^1)
	$C_1^{Bz_1}$		$C_1^t b$ $C_1^t a$	чирнышинская	чирнышинская	чирнышинский	турнейский (C_1^1)
			$C_1^t 3$	упинская	упинская	упинский	лихвинский C_1^{1-1}
			$C_1^t 2$	малецкая	малецкая	новотроицкий	
			$C_1^t 1$	озерско-хованская	озерско-хованская	новотроицкий	

слоями Подмосковья и отвечают серпуховскому подъярису визейского яруса унифицированной схемы 1951 г.

Новые данные об отложениях конца нижнекаменноугольной эпохи в Донбассе, к которым относятся подзона C_1^a и зоны C_1^b , C_1^c и C_1^d , изложены в недавно опубликованной статье (3). Согласно новейшим представлениям, рассматриваемые отложения, относящиеся к одному (старо-бешевскому) этапу осадконакопления, сопоставляются с протвинской толщей Подмосковского бассейна. Аналоги зоны C_1^d (соответствующие выделенным Е. А. Рейтлингер верхнепротвинским слоям) на южном крыле Подмосковского бассейна, по-видимому, отсутствуют. Подзона C_1^a и зоны C_1^b , C_1^c и C_1^d отнесены к бешевскому подъярису * визейского яруса, который близко соответствует нижнему намюру Западной Европы и, по мнению авторов, завершает отложения нижнего отдела каменноугольной системы.

В заключение отметим, что исследования последних лет показывают необходимость уточнения существующей унифицированной схемы стратиграфии нижнего карбона (11), базирующейся на не совсем полном разрезе Подмосковского бассейна.

Предлагаемые авторами изменения этой схемы сводятся к следующему (см. табл. 1). В составе лихвинского подъяруса выделяется нижний горизонт в объеме, соответствующем зоне C_1^a , или озерско-хованским и бисферовым слоям (низы малеевской толщи) Подмосковья. Этот горизонт предлагается называть новотроицким. В чернышинском подъярусе предлагается различать черепетский горизонт в объеме зоны C_1^c и нижней части C_1^d Донбасса или чернышинской толщи Подмосковья, а также чикманский горизонт Н. П. Малаховой (9), соответствующий верхней части C_1^d Донбасса. В пределах сталингорского горизонта выделяются три толщи (снизу вверх): луньевская (отвечает луньевскому горизонту т. е. верхам кизеловского горизонта по Н. П. Малаховой (9), или C_1^v Донбасса), ольгинская (отвечает зонам C_1^b и C_1^c Донбасса и отчасти угленосной толще Подмосковья, а также I и II пачкам отложений, выделенным Н. П. Малаховой (8)) и угленосная (отвечает угленосной толще Подмосковья и Урала или зоне C_1^d и отчасти нижележащей зоне C_1^v Донбасса). Верхнюю часть нижнего карбона в объеме подзоны C_1^a (от подошвы песчаника под известняком C_3 до известняка D_1) и зон C_1^b , C_1^c и C_1^d предлагается выделить в качестве верхнего, бешевского подъяруса визейского яруса.

Поступило
16 VII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 Д. Е. Айзенверг, Докл. АН УССР, № 6 (1951). 2 Д. Е. Айзенверг, ДАН, 83, № 6 (1952). 3 Д. Е. Айзенверг, Н. Е. Бражникова, Бюлл. МОИП, отд. геол., 30, № 1 (1955). 4 Д. Е. Айзенверг, Н. Е. Бражникова, ДАН, 108, № 5 (1956). 5 Д. Е. Айзенверг, Н. Е. Бражникова, ДАН, 108, № 4 (1956). 6 Д. Е. Айзенверг, Н. Е. Бражникова, Геол. журн. АН УРСР, 16, в. 1 (1956). 7 С. В. Горак, Геол. журн. АН УРСР, 16, в. 1 (1956). 8 Н. П. Малахова, ДАН, 81, № 6 (1951). 9 Н. П. Малахова, ДАН, 97, № 6 (1954). 10 Резолюция совещания по вопросу об объеме намюрского яруса и его положении в каменноугольной системе, Киев, 1954. 11 Решения Всесоюзного совещания по выработке унифицированной схемы стратиграфии каменноугольных отложений Русской платформы и западного склона Урала, 1951. 12 А. П. Ротай, Тр. 17 Международн. геол. конгр., 1, 1939. 13 А. П. Ротай, Нижний карбон, 1944. 14 В. Н. Тихий, Сборн. Большой Донбасс, 1941.

* Ранее рассматривался как бешевский ярус (3).

В. С. ЗАСПЕЛОВА

ВОЗРАСТ ВЕРХНИХ УГЛЕНОСНЫХ СВИТ КАРАГАНДИНСКОГО БАСЕЙНА ПО ЛИСТОНОГИМ РАКООБРАЗНЫМ

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 21 I 1957)

Двустворчатые листоногие ракообразные (филлоподы) в континентальных угленосных отложениях встречаются довольно часто как в СССР, так и в других странах (Франция, Германия, Англия, Болгария, Сев. Америка). Они могут служить, с одной стороны, показателями возраста, с другой, — характеризуют определенные фации.

В разрезе угленосной толщи Карагандинского бассейна на основании детальных литолго-петрографических исследований и изучения органических остатков (флоры, фауны), установлены следующие свиты: аккудукская, ашлярикская, надашлярикская, карагандинская, надкарагандинская, долинская, наддолинская (тентекская) и шаханская.

Листоногие ракообразные встречаются во всех свитах, за исключением трех нижних. Возраст этих свит различными исследователями оценивается по-разному.

Не останавливаясь на рассмотрении определения возраста верхних угленосных свит по растительным остаткам, коснемся кратко существующих представлений о возрасте этих свит на основании изучения листоногих ракообразных.

Из Карагандинского бассейна листоногие ракообразные (филлоподы) впервые были определены Е. М. Люткевичем на материале, доставленном Карагандинской угольной экспедицией АН СССР. Эти определения вошли в работы Е. П. Бутовой (1), В. В. Копериной (2-4) и А. А. Петренко (5). Возраст долинской и наддолинской свит первоначально определялся Е. М. Люткевичем как среднекарбовый. В течение нескольких лет изучением листоногих ракообразных занимался Б. Е. Мирошниченко (6). По его определениям, возраст верхней части карагандинской, надкарагандинской и долинской свит определяется намюрским (нижний карбон). Н. И. Новожиловым (7) были изучены листоногие семейства Leidae из долинской и наддолинской (тентекской) свит и установлен верхнекарбовый возраст.

Как показало изучение листоногих ракообразных из многочисленных скважин Карагандинского бассейна и ряда соседних месторождений Казахстана, большая часть видов листоногих эндемична. Но среди них встречаются единичные виды, имеющие очень большое сходство с видами, установленными ранее из средне- и верхнекарбовых отложений СССР (Донбасс), вестфальских и стефанских отложений Зап. Европы и пенсильванских отложений Сев. Америки. Сравнения с видами из Донбасса проводились непосредственно по образцам.

Находки листоногих ракообразных в Карагандинском бассейне приурочены либо к кровлям угольных пластов, либо к аргиллитовым прослоям, расположенным между ними. Обычно они встречаются вместе с остатками растений, очень редко с пресноводными пелециподами, а чаще всего вместе с остракодами рода *Darwinula* и чешуями рыб. Большие скопления их наблюдаются в темно-серых слоистых аргиллитах, где они обычно распо-

ложены на плоскостях напластования. В этих] породах сохранность створок часто плохая (много поломанных и деформированных раковин).

В тонкоотмученных темно- и светло-серых неясно-слоистых породах они единичны, рассеяны по породе, но лучшей сохранности. Наилучшая сохранность створок листоногих наблюдается в карбонатно-сидеритовых конкрециях, относящихся к осадкам озерных и болотных фаций.

Наиболее древние остатки листоногих в разрезе угленосной толщи Карагандинского бассейна относятся к верхней части карагандинской свиты. Разрез верхней части карагандинской свиты (выше угольных пластов k_{18} — k_{19}) характеризуется частым чередованием аргиллитов, алевролитов и песчаников, относящихся к фациям застойных или слабо-проточных озер. В темно-серых слоистых аргиллитах и в сидеритовых конкрециях найдены: *Hemicycloleia minima* (Pruv.), *H. ex gr. tricarinata* (M. et W.), *Pseudestheria aff. dawsoni* (Jones) и некоторые другие.

Первый вид широко распространен в вестфальских отложениях Западной Европы и в отложениях среднего карбона СССР. Второй вид описан из пенсильванских отложений Сев. Америки. Третий вид широко распространен в карбоновых отложениях СССР и Зап. Европы. Присутствие указанных видов, а также *Siberioleia barroisei* (Raym.) и *Kaltanleia pruvosti* (Raym.), близких к средне- и верхнекарбовым видам, дает основание считать возраст верхней части карагандинской свиты не древнее среднего карбона.

В темно-серых аргиллитах и конкрециях нижней и средней частей надкарагандинской свиты (выше угольного пласта k_{20} на 30—50 м и 150—180 м) встречаются единичные листоногие типа известных в верхней части карагандинской свиты — *Hemicycloleia minima* (Pruv.), *H. ex gr. tricarinata* (M. et W.) и др., наряду с которыми появляются в большом количестве мелкие, некилеватые формы *Pseudestheria nana* sp. n., известные в вышележащих отложениях. Присутствие общих видов для карагандинской и надкарагандинской свит дает основание относить их к одному возрасту, т. е. среднему карбону.

В долинской свите, где преобладают отложения озерных фаций, листоногие ракообразные имеют наиболее широкое распространение. Прослои с листоногими наблюдались выше угольных пластов d_1 — d_2 , d_3 — d_4 , d_5 , d_6 , d_9 , d_{10} , d_{11} . При этом необходимо отметить, что некоторые прослои имеют очень ограниченное распространение на площади.

Вместе с листоногими здесь обнаружены в большом количестве остракоды рода *Darwinula*.

В нижней и верхней частях долинской свиты преимущественное распространение имеют эндемичные некилеватые формы и *Pseudestheria simoni* (Pruv.), *P. ex gr. sebennensis* (Grand' Eury), известные из средне- и верхнекарбовых отложений Донбасса и Зап. Европы. В долинской свите также распространены и килеватые формы: *Monoleiophus unicostatus* Raym., *Australoleia ashleyi* (Raym.), *Siberioleia haynesi* (Raym.), *Kaltanleia ex gr. baentschiana* (Beyr.) Первые три вида характерны для верхне-пенсильванских отложений (серия конемо) Сев. Америки, а четвертый известен из стефанского яруса Германии. Эти виды встречаются и в вышележащих отложениях вместе с другими верхнекарбовыми видами. Поэтому отложения долинской свиты, вероятнее всего, отвечают верхнему карбону.

В паддолинской (тентекской) свите, так же как и в долинской, наблюдается значительное число прослоев с листоногими (выше угольных пластов nt_1 , nt_5 , nt_8 , nt_9 , nt_{10} , nt_{13} , nt_{18} , nt_{14} , nt_{15}), которые также имеют ограниченное распространение.

В паддолинской свите, в отличие от долинской, преобладающее распространение имеют килеватые формы: *Monoleiophus unicostatus* Raym., *Siberioleia haynesi* (Raym.) *S. aff. williamsoniana* (Jones), *Kaltanleia ex gr. baentschiana* (Beyr.), *K. ex gr. regisborisi* (Krestew), *Hemicycloleia leavis* Raym., которые очень близки видам, распространенным в верхнекарбо-

Возраст	Свита	Карагандинский бассейн	Самарское месторождение	Завьяловское месторождение	Кулан-Угтмесское месторождение	Тениз-Коржункульский бассейн. Бошасорское месторождение	Экибастузское месторождение
С	шаханская	Hemicyclolealea leavis Raym. Kaltanlealea ex gr. baentschiana (Beyr.) K. regisborisi (Krestew)	—	—	—	—	—
	поддолинская (тентекская)	Monoleiophus unicastatus Raym. Siberiolealea haynesi (Raym.) S. aff. williamsoniana (Jones) Hemicyclolealea leavis Raym.	—	—	—	—	—
	долинская	Siberiolealea haynesi (Raym.) Aust. alolealea ashleyi (Raym.) Kaltanlealea ex gr. baentschiana (Beyr.) Pseudestheria ex gr. cebennensis (Grand' Eury) P. simoni (Pruv.) Darwinula	Siberiolealea haynesi (Raym.) S. asiatica Nov. Hemicyclolealea leavis (Raym.) Aust. alolealea ashleyi Raym. Pseudestheria ex gr. cebennensis (Grand' Eury) Darwinula	Massagetes karagandensis Nov. Siberiolealea asiatica Nov. Hemicyclolealea aff. leavis Raym.	Pseudestheria ex gr. cebennensis (Grand' Eury) P. aff. simoni (Pruv.) Darwinula	Kaltanlealea aff. pruvosti (Raym.) Pseudestheria aff. simoni (Pruv.) P. ex gr. cebennensis G and Eury. P. plicifera Raym. P. cf. nana sp. n.	Siberiolealea haynesi (Raym.) Kaltanlealea aff. baentschiana (Beyr.) Aust. alolealea ashleyi (Raym.) Pseudestheria plicifera (Raym.)
С	накарагандинская (нижняя часть)	Hemicyclolealea minima (Pruv.), H. ex gr. tricarinata (M. et W.) Pseudestheria nana sp. n.	Siberiolealea barroisei (Raym.) Hemicyclolealea aff. minima (Pruv.) Pseudestheria nana sp. n.	Hemicyclolealea cf. minima (Pruv.)	Pseudestheria nana sp. n.	Pseudestheria aff. minima (Pruv.) P. ex gr. cebennensis G and Eury. P. plicifera Raym. P. cf. nana sp. n.	Hemicyclolealea aff. minima (Pruv.) Pseudestheria cf. dawsoni (Jones) P. nana sp. n.
	карагандинская (верхняя часть)	Siberiolealea barroisei (Raym.) Hemicyclolealea minima (Pruv.) H. ex gr. tricarinata (M. et W.) Kaltanlealea pruvosti (Raym.) Pseudestheria aff. dawsoni (Jones)	Kaltanlealea pruvosti (Raym.) Lioestheris mathieui (Pruv.) Pseudestheria aff. dawsoni (Jones) P. aff. blackstonensis Raym.	—	Hemicyclolealea ex gr. tricarinata (M. et W.)	—	—

вых отложениях Донбасса, Западной Европы, Болгарии, а также в верхнепенсильванских отложениях Сев. Америки.

Выше по разрезу в тонкозернистых аргиллитах озерных фаций шаханской свиты встречены: *Hemicycloleia leavis* Raym., *Kaltanleia ex gr. baen-tchiana* (Beyr.), *Kaltanleia regisborisi* (Krestew) и другие новые виды. По общему облику и видовому составу комплекс листоногих шаханской свиты очень сходен с наддолинским, но несколько обогащается появлением новых видов. По возрасту эта свита также относится к верхнему карбону.

В одновозрастных озерных отложениях других месторождений Казахстана (Самарское, Завьяловское, Кулан-Утмес, Тениз-Коржункуль, Экибастуз) сотрудниками Казахстанской угольной экспедиции также были найдены листоногие ракообразные (см. табл. 1). В комплексах их наряду с эндемичными видами встречены единичные виды, чрезвычайно близкие карагандинским, что дает возможность сопоставлять разрезы, расположенные на больших расстояниях друг от друга.

В заключение можно отметить, что комплексы казахских листоногих характеризуют различные части разреза и связаны с определенными группами фаций: застойных озер, болот и мелких, возможно пересыхающих водоемов.

Лаборатория геологии угля
Академии наук СССР
Ленинград

Поступило
10 I 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. П. Бутова, Тр. Лаб. геол. угля АН СССР, в. 2, 271 (1954). ² В. В. Коперина, ДАН, 88, № 6, 1035 (1953). ³ В. В. Коперина, Тр. Лаб. геол. угля АН СССР, в. 2, 252 (1954). ⁴ В. В. Коперина, Тр. Лаб. геол. угля АН СССР, в. 4, 5 (1956). ⁵ А. А. Петренко, Тр. Лаб. геол. угля АН СССР, в. 2, 93 (1954). ⁶ Б. Е. Мирошников, Тр. Лаб. геол. угля АН СССР, в. 2, 160 (1954). ⁷ Н. И. Новожилов, ДАН, 96, № 6, 1241 (1955).

Г. Н. КОМАРДИНКИНА

КЕЛЛОВЕЙСКИЕ ОТЛОЖЕНИЯ ЦЕНТРАЛЬНОЙ ЧАСТИ СЕВЕРНОГО КАВКАЗА

(Представлено академиком С. И. Мироновым 25 I 1957)

Геологоразведочными работами последних лет установлена промышленная газонефтеносность келловейских отложений в Майкопском районе, что позволяет считать этот комплекс перспективным также и в других областях Северного Кавказа, в частности, в его центральной части. Поэтому представляется крайне важным выяснить характер отложений яруса в пределах указанной территории.

Выполненные нами детальные полевые и лабораторные исследования особенностей отложений келловейского яруса, развитых на участке от р. Чегем в Кабардино-Балкарской АССР до р. Б. Лаба Краснодарского края, позволили установить, что среди них наибольшее распространение имеют терригенные породы (конгломераты, гравелиты, пески и песчаники, алевролиты, глины), которым подчинены карбонатные породы (мергели, известняки). Первыми сложен нижнекелловейский подъярус, вторые присутствуют среди пород средне- и верхнекелловейского подъярусов. Среди крупнообломочных пород во многих разрезах отмечается присутствие гравелитов, реже — конгломератов.

Конгломераты отмечаются в составе яруса в виде прослоев непостоянной мощности среди гравелитов и песчаников, или в виде базального горизонта в основании разреза яруса. В первом случае обычно они нацело сложены кварцевыми и кремнистыми гальками размером в 1—5 см, редко — больше; в базальных же слоях наряду с галькой этого типа встречаются крупные полуокатанные обломки песчаных, мергельных, известняковых и сидеритовых пород, принимающих участие в сложении подстилающих более древних комплексов. Чаще всего конгломератовые слои отмечаются в разрезах Минераловодского района.

Гравелиты по минеральному составу приближаются к аркозам. Преобладающим в составе легкой фракции является кварц, содержание которого колеблется от 40 до 70 %. Полевые шпаты присутствуют в количестве от 25 до 44 %, представлены они главным образом ортоклазом, реже — микроклином с подчиненным количеством кислых плагиоклазов; мусковит, обломки пород составляют около 10—30 % фракций.

Гравелиты содержат значительную примесь крупнопесчаной фракции. Распространены они неравномерно. В некоторых разрезах обособляются в крупные слои мощностью до 10—15 м; в других присутствуют в виде прослоев и линз среди песчаных пород.

Наиболее мощные прослои гравелитов отмечаются в разрезах по рр. Эпикакону, Куме, М. Зеленчуку, в Нагутской опорной скважине; подчиненные прослои (до нескольких метров и меньше) присутствуют по рр. Б. Зеленчуку, Кубани и Баксану.

Пески и песчаники сохраняют тот же минеральный состав, что и гравелиты. Легкая фракция их слагается в основном кварцем (от 30 до 90 %), полевыми шпатами (от 7 до 25 %) и мусковитом (2—5 %).

В тяжелой фракции песчаников и гравелитов установлено присутствие в значительном количестве минералов устойчивой группы (циркон, гранат, турмалин, рутил), минералов группы ильменит-магнетита, слюд, титанов, содержащих. В меньших количествах присутствуют титанит, ставролит, эпидот, цоизонт. По гранулометрическому составу пески и песчаники могут быть подразделены на грубозернистые, среднезернистые и мелкозернистые разности. В составе грубозернистых песчаников и песков присутствуют зерна более крупных размерностей — гравий и мелкая галька; обычно песчаники тесно связаны с гравелитами, переслаиваясь с ними или включая их единичные прослои и линзы.

Среднезернистые и мелкозернистые песчаники отсортированы неодинаково. В некоторых разностях в них, кроме песчаной фракции, присутствуют алевритовые частицы. Однако значительная часть песчаных пород сложена одной фракцией, в силу чего обладают весьма высокими коллекторскими свойствами. Наибольшее развитие песчаники приобретают на западных (рр. Уруп, Лаба) и восточных районах (рр. Баксан, Чегем) рассматриваемой территории.

Глины, принимающие крайне незначительное участие в строении яруса, окрашены в серый и зеленовато-серый цвет, содержат в своем составе значительную примесь алевритовых частиц и карбонатов. Обычно глины переслаиваются с мелкозернистыми песчаниками, редко обособляясь в виде более или менее мощных слоев (до 10—15 м по рр. М. и Б. Лабам и Баксану).

Мергельные и известняковые породы имеют ограниченное распространение, преимущественно в западных районах. Среди них чаще всего встречаются известняки оолитовые и обломочные, иногда детритусовые. Обычно они содержат значительную песчано-алевритовую примесь и обломки других пород. В бассейне рр. Баксана и Чегема в известняках присутствует обильная ассоциация раковин морских ежей, аммонитов, брахиопод, криноидей.

При детальном петрографо-минералогическом исследовании нам удалось выявить основные закономерности в распространении описанных типов пород яруса на изученной территории. С этой целью для каждого разреза были подсчитаны суммарные мощности всех гравелитовых и конгломератовых, песчаных, алевритовых, глинистых и мергельно-известняковых слоев, и их сумма отнесена к мощности всего яруса (табл. 1). В ходе этого анализа выявился ряд литолого-фациальных зон (рис. 1): 1) в Прикишловском районе в составе яруса выделяется зона преимущественного развития конгломератов, гравелитов, грубозернистых гравелистых песчаников (рр. Эшкакон, Кума, М. Зеленчук). С юга и севера ее окаймляет обширная область преимущественного развития песчаников, которая нами подразделяется на четыре частных зоны; 2) зона, в пределах которой ярус сложен уже песчаниками, но все еще с большим количеством конгломератов, гравелитов и грубозернистых гравелистых песчаников (от 50 до 25 % от мощности яруса); 3) зона развития песчаников с меньшим количеством крупных обломочных пород; 4) зона развития только песчаников, без конгломератов и гравелитов; 5) зона развития песчаников, среди которых появляются прослои более тонкообломочных разностей — алевритов и глин. Распадаются они на два изолированных друг от друга участка: один располагается западнее Кисловодско-Кубанского района (бассейн рр. М. и Б. Лаб), другой — восточнее (рр. Малка—Баксан). В шестую и последнюю зоны объединяются те участки Северного Кавказа, где песчаники имеют подчиненное значение, а преобладающая роль принадлежит алевритам и глинам.

Изложенный выше план размещения литофаций келловейского яруса в пределах Центрального Кавказа позволяет наметить положение главных и частных источников сноса обломочного материала. Поскольку общее погружение материала намечается от южных районов к северным, в сторону Ставропольского участка Предкавказья, то это позволяет наметить поло-

Map of the Caucasus region showing various settlements and geographical features. The map includes labels for cities like Армавир, Ставрополь, Надзорненская, Кубань, Александровская, Невинномысская, С. Нагутская, Нагутское, Черкесск, Кума, Мин. Воды, Ессентуки, Пятигорск, Нисловодск, Уруп, Б. Зеленчук, Эшхис-Юмук, М. Лоба, Мама, Кызыл, Боксон, and Чегем. It also shows rivers like Лоба, Уруп, Кума, Зеленчук, and Б. Зеленчук. A legend at the bottom identifies eight types of settlements: а (small circles), б (dots), в (dots with a central dot), г (dots with a central dot and a line), д (cross-hatch), е (horizontal lines), and ж (diagonal lines).

Рис. 1. Литологическая карта келловейских отложений Центрального Кавказа: *а* — зона преимущественного развития конгломератов, гравелитов, гравелистых песчаников (более 50% от мощности яруса), *б* — зона преимущественного развития песчаников с подчиненными слоями конгломератов, гравелитов, гравелистых песчаников (от 50 до 25%), *в* — то же, гравелитов, конгломератов и гравелистых песчаников (от 0 до 25%), *г* — зона развития песчаников, *д* — зона развития песчаников с подчиненными прослоями алевролитов и глин (от 25 до 50%), *е* — зона преимущественного развития глин с подчиненными прослоями песчаников и алевролитов, *ж* — область суши

599

лакколитов, прорвавших палеозойский комплекс. В последнее время присутствие изверженных пород под верхнеюрской толщей установлено Кавминводской скважиной (окрестности г. Ессентуки). Представлены они здесь кварцевыми диоритами.

Таблица 1

Соотношение основных типов обломочных карбонатных пород в составе келловейского яруса Центрального Кавказа

Район	Мощн. яруса, м	Типы пород									
		конгломер., гравелиты, гравелистые песчаники		пески и песчаники		алевролиты		глины		известняки и мергели	
		мощн., м	%	мощн., м	%	мощн., м	%	мощн., м	%	мощн., м	%
р. Б. Лаба	52,3	1,0	2,0	2,5	5,0	18,3	35	30,8	58,0	—	—
Междуречье Б. и М. Лабы	50,0	1,0	2,0	22	44	17,0	34	10,0	20,0	—	—
р. М. Лаба	75,0	8,2	11	44,4	60	12,4	16	9,6	13,0	—	—
Междуречье М. Лабы и Урупа	146	1,0	0,8	79,0	54	32	22	19,5	13,5	15,5	9,7
р. Уруп	65	2,0	3,0	58	81	—	—	—	—	5,0	16,0
" Б. Зеленчук	13	7	54	6	46	—	—	—	—	—	—
" М. Зеленчук	9,5	3	32	6,5	68	—	—	—	—	—	—
" Подкумок	108,5	3,5	3,0	105	97	—	—	—	—	—	—
" Э. Иакоп	65	39	60	26	40	—	—	—	—	—	—
" Кума	32,5	18	56	14,6	44	—	—	—	—	—	—
" Кубань	16	1,8	8	18,1	50,0	1,6	10	4,5	28,0	—	—
" Баксан	140	12,5	9,0	67,5	48	10	9	40	28,0	2	2
" Чегем	48			14,0	27	11,0	23	16,5	36,0	6	14
Нагутская скважина	65	21,0	33	44	67						

Продукты размыва гранитов, гранодиоритов и кварцевых диоритов а в какой-то мере слюдяных и роговообманковых метаморфизованных палеозойских сланцев, накапливались в непосредственной близости как с севера, так и с юга в виде аркозовых гравелитов и песков. Некоторое количество материала сносилось из складчатой области Кавказа, где в келловейскому времени в ходе инверсии возникли частные зоны поднятий⁽¹⁾.

Институт нефти
Академии наук СССР

Поступило
21 I 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Л. Н. Леонтьев, В. Е. Хаин, Бюлл. МОИП., отд. геол., 25, в. 3, 4 (1950). ² М. В. Муратов, Тр. МГРИ, 23 (1948). ³ В. Н. Павлинов, Тр. МГРИ, 23 (1948).

А. Л. КНИППЕР

ГЕОСИНКЛИНАЛЬНЫЕ ФОСФОРИТЫ В ЮЖНОМ УЛУ-ТАУ ЦЕНТРАЛЬНОГО КАЗАХСТАНА

(Представлено академиком Н. С. Шатским 26 I 1957)

Около 20 лет назад в районе гор Кара-тау было открыто одно из крупнейших мировых месторождений пластовых фосфоритов кембрийского возраста. Ранее такого типа месторождения фосфоритов не были известны не только в Казахстане, но и вообще на территории СССР. Однако уже давно в Улутауской складчатой зоне отмечалось повышенное содержание фосфора в породах нижнего палеозоя; были обнаружены даже фосфоритовые конкреции, встречающиеся в кремнистых и карбонатных отложениях кембрия. В этих же нижнепалеозойских отложениях автором были обнаружены новые богатые залежи фосфоритов.

Нижнепалеозойские отложения южной части Улутауской складчатой зоны образуют крупный Байконурский синклиниорий, протягивающийся на 120—150 км с юга на север — от широты реки Белеуты до бассейнов рек Жок-су и Сары-булак. Эта структура является частью огромной нижнепалеозойской впадины, прослеживающейся далеко на север в область верхнего течения р. Ишим. На западе Байконурский синклиниорий перекрыт толлом меловых и третичных отложений Тургайской впадины, а на востоке его естественным ограничением служит массив Улу-тау, сложенный преимущественно породами протерозойской группы.

В пределах восточной части Байконурского синклинория наиболее подробно нами были изучены разрезы нижнего кембрия, граничащие как по крупным разрывам, так и по целому ряду трансгрессивных контактов с вулканогенно-осадочными, частично гранитизированными отложениями протерозойской группы, слагающими западное крыло крупного Майтюбинского антиклинория. Для этой краевой части нижнепалеозойского прогиба характерны сокращенные разрезы, частые перерывы и чрезвычайно непостоянные мощности отдельных стратиграфических подразделений. Именно здесь, к северо-востоку от поселка Байконур, нами и были обнаружены залежи пластовых фосфоритов, приуроченные к булантинской свите * нижнего кембрия.

Кембрийские отложения Байконурского района начинаются крупно-обломочным и валунным конгломератом, содержащим многочисленные обломки протерозойских пород. Довольно часто встречаются гальки, а иногда и валуны гранитов, скрепленные зеленовато-серым песчаным цементом. Сверху по разрезу конгломераты сменяются такого же цвета песчаниками и сланцами.

Эта толща, достигающая в районе гор Жал-тау 250—300 м мощности, хорошо сопоставляется с улутауской свитой Л. И. Боровикова. Как среди конгломератов, так и в песчано-сланцевых отложениях встречаются пачки кварцевых порфиров, обладающих сферолитовой структурой, и слои красных яшмовидных пород. Последнее обстоятельство, а также повсеместное отсутствие яшмовой (кияктинской) свиты (по Л. И. Боро-

* Названия свит даются по Л. И. Боровикову (1).

викову залегающей выше улутауской свиты) в разрезах восточного крыла Байконурского синклиория, очевидно, свидетельствует о том, что улутауская свита является фациальным аналогом кияктинской, которая, как упомянуто выше, была выделена в более западных районах. С этой точки зрения становится совершенно понятным тот факт, что эти свиты никогда не встречаются совместно, а распространены в различных структурных зонах, где всегда занимают одно и то же стратиграфическое положение.

Отложения улутауской свиты вверх сменяются различными вулканогенно-кремнистыми образованиями, соответствующими булантинской свите. Эти образования, мощностью до 350—400 м, наиболее полно обнажены в районе слияния рр. Байконур и Сарысай. Здесь они резко трансгрессивно перекрывают не только породы улутауской свиты, но и протерозойские породы западного крыла Майтубинского антиклинория. Отложения булантинской свиты образуют меридионально вытянутую мульду, постепенно расширяющуюся на юг в район гор. Кара-адыр. Ее ширина не превышает 4 км при длине около 12 км. В центральной части мульды прослеживается зона брекчированных, окварцованных и сильно ожелезненных пород, простирающаяся с северо-северо-востока на юго-юго-запад. Эта мульда имеет асимметричное строение: восточное крыло отличается от западного как условиями залегания пород (в восточном углу падения более круты), так и некоторыми особенностями литологического состава нижней части булантинской свиты. Более того, довольно сильные фациальные изменения наблюдаются даже в пределах только одного восточного крыла. В месте слияния рр. Байконур и Сырысай разрез нижней части булантинской свиты, соответствующий восточному крылу мульды, выглядит следующим образом.

Нижним членом свиты являются серые, белые и черные кварцевые порфиры с многочисленными мелкими вкрапленниками кварца и полевых шпатов. Лавы содержат маломощные прослои туфопесчаников, количество которых вверх по разрезу увеличивается. Мощность этой пачки лав и туфопесчаников около 50 м. Выше кварцевые порфиры отсутствуют, и следующая 40-метровая пачка сложена преимущественно плотными туфопесчаниками и туфами. Нижние слои этих образований представлены тонкослоистыми мелкозернистыми породами, состоящими из мелких обломков кварцевых порфиров, кварца и полевых шпатов, сцементированных кварцево-серицитовым туфогенным веществом, с примесью пеплового материала. Выше это толстослоистые, средне- и крупнозернистые туфы с прослоями очень плотных серых или черных кварцитов, имеющих отчетливо выраженную обломочную структуру. В этой туфогенной пачке были обнаружены маломощные (0,2—0,4 м) пропластки фосфоритов, очевидно с небольшим содержанием P_2O_5 . Фосфатный материал присутствует также в небольшом количестве в цементе мелкозернистых туфопесчаников и в виде отдельных гнездовидных скоплений в черных кварцитах.

В 5 км севернее описанного разреза (по простиранию пород) нижняя часть булантинской свиты имеет уже существенно другое строение. Здесь полностью отсутствуют кварцевые порфиры, и древнейшие образования свиты представлены мощной пачкой (150 м) очень мелкозернистых, светло-зеленых, белых и розоватых туфопесчаников, содержащих мелкую гальку кварца. Внутри этой пачки встречаются как массивные, плотные разности туфопесчаников, так и сильно рассланцованные, обладающие тонколистчатой отдельностью. В кварцево-серицитовом цементе туфопесчаников в очень небольшом количестве встречаются гнездовидные скопления фосфатного минерала, который облекает некоторые обломки кварца.

Туфопесчаники вверх по разрезу постепенно сменяются пачкой кремнисто-глинистых сланцев, содержащих редко встречающиеся слои мелкозернистых туфопесчаников. Именно в этой пачке булантинской свиты залегают три маломощных пласта оолитовых фосфоритов. Наиболее выделяется по простиранию нижний рудный пласт. Его выходы удалось проследить на протяжении 1,5 км, при постоянной мощности 0,5—0,7 м. Непосредственно

редственно под нижним рудным пластом местами залегают лепешкообразные плоские песчанистые конкреции, которые облекаются фосфатной корочкой. Второй и третий фосфоритовые пласты прослеживаются только на первые сотни метров, и затем выклиниваются. Вдоль всего восточного крыла мульды фосфоритсодержащая пачка покрывается кремнистыми и кремнисто-углистыми ленточно-слоистыми сланцами верхней части булантинской свиты, содержащей в основании 30-метровую пачку красных, зеленых и темных филлитовидных сланцев. Мощность верхней части свиты достигает 200 м.

В пределах всего западного крыла мульды нижняя часть булантинской свиты сложена серыми, черными, очень плотными мелко- и крупнозернистыми кварцитами, состоящими из обломочных зерен серого кварца. В этих кварцитах, как и в кварцитах восточного крыла, встречаются гнездовидные скопления фосфатных минералов. Местами в кварцитах хорошо заметна слоистость, обусловленная чередованием прослоев с разной величиной зерна. В верхней части кварцитов встречаются горизонты плотных алцедонолитов, иногда обладающих оолитовой структурой. В обнажениях прекрасно видно, как по простиранию, на расстоянии 10 м, оолитовые алцедонолиты замещаются кварцитами. На кварцитах залегают пестроцветные филлитовидные сланцы, выше сменяющиеся кремнистыми и кремнисто-углистыми сланцами верхней части булантинской свиты.

Таким образом, пластовые фосфориты, распространенные в восточном крыле мульды, отсутствуют в ее западном крыле, где встречаются лишь отдельные гнезда фосфатов в обломочных породах.

Большой интерес представляют собственно фосфориты. Нижний рудный пласт сложен плотным мелко-оолитовым фосфоритом светло-серого цвета, причем размеры отдельных оолитов колеблются от 0,3—0,5 см в поперечнике. В этом пласте содержание P_2O_5 изменяется от 30 до 34,95%. Второй и третий рудные слои представлены белыми, серыми, желтоватыми, зелеными, иногда почти черными, крупно-оолитовыми фосфоритами, светлые разности которых очень похожи на белые бокситы. В основной мелкозернистой массе этих пород содержатся крупные округлые или неправильной почкоидной формы оолиты, заполненные белым, янтарно-желтым или зеленым порошкообразным фосфатным минералом. При выщелачивании внутренней части оолитов порода приобретает ячеистое сложение. Количество таких крупных оолитов нередко составляет 30—40% породы, причем их размеры достигают 3—4 см в поперечнике. Содержание P_2O_5 в различных образцах второго и третьего рудных пластов колеблется от 15 до 28%. Пласты фосфоритов и вмещающих пород пересечены многочисленными кварцевыми прожилками, пустоты которых выполнены вторичными минералами группы алюмофосфатов. Здесь встречаются вавеллит $Al_6(F \cdot OH)_6(PO_4)_4 \cdot 9H_2O$ и арсицит $Al_2O_3 \cdot P_2O_5 \cdot 4H_2O$, а также целый комплекс очень редких, трудноопределимых фосфатных минералов. Наряду с этим алюмофосфаты были обнаружены и в самих фосфоритах, где они приурочены к плоскостям сланцеватости.

Открытие пластовых фосфоритов в южной части Улу-тау и первые результаты их изучения свидетельствуют о том, что кембрийская провинция фосинклинального фосфатонакопления простиралась от гор Кара-тау далеко на север в западные районы Центрального Казахстана. Это обстоятельство сильно расширяет перспективы поисков высококачественных фосфоритов в породах кембрия как обнаженных, так и перекрытых чехлом молодых отложений мезозоя и кайнозоя. Легко видеть также, что пластовые фосфориты Байконурского месторождения парагенетически связаны комплексом обломочных и пирокластических пород, фациально замещающихся покровами кислых лав. Резкие изменения в строении разрезов булантинской свиты как в пределах всего Байконурского синклинория, так и в охарактеризованной наложенной мульде дают основания думать, что изучение именно этих районов позволит выяснить условия фосфато-

накопления и его источник. Как известно, до последнего времени по этому вопросу нет единого мнения. Нам представляется весьма вероятным предположение Н. С. Шатского ⁽²⁾ о прямой связи фосфатонакопления кара-таусского типа с вулканической деятельностью.

Геологический институт
Академии наук СССР

Поступило
21 I 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Л. И. Боровиков, Нижний палеозой Джезказган-Улутауского района западной части Центрального Казахстана, М., 1955. ² Н. С. Шатский, Докл. Совещ. по осадочным породам, в. 2, Изд. АН СССР, 1955. ³ А. Н. Винчелл, Г. Винчелл, Оптическая минералогия, ИЛ, 1953.

В. Б. СОЛЛОГУБ

К ВОПРОСУ О ЮГО-ЗАПАДНОЙ ГРАНИЦЕ РУССКОЙ ПЛАТФОРМЫ

(Представлено академиком Н. С. Шатским 10 XII 1956)

В последнее время на территории южного и юго-западного окончания Русской платформы проведен значительный объем геологических и геофизических исследований. Вопросами геологического строения области сочленения Русской платформы с передовыми прогибами на территории Украинской и Молдавской ССР на протяжении многих лет занимался ряд геологов (^{2-4,6}). В последней работе М. В. Муратова (⁴) подробно рассмотрены взгляды указанных исследователей на геологическое строение интересующей нас территории. В настоящей статье мы попытаемся на базе новых геологических и главным образом геофизических данных уточнить некоторые представления о границе юго-западного склона Русской платформы с передовыми прогибами.

Так как местоположение и характер строения зоны сочленения упомянутых регионов определяется в первую очередь поведением кристаллического фундамента, охарактеризуем, в той мере, в какой это позволяют фактические данные, рельеф последнего.

Для построения схемы рельефа кристаллического фундамента и определения положения и характера строения зоны сочленения платформы с прогибами нами использованы данные буровых скважин и результаты геофизических исследований.

В районе западных областей УССР сочленение платформы с прогибом представляет собой зону, протягивающуюся с северо-запада на юго-восток через населенные пункты: Яворов, Городок, Жидачев, Калуш, Богородзаны, Отыня и несколько юго-западнее г. Черновцы, и характеризуется резким опусканием мезо-палеозойского комплекса пород на 1500—2000 м в виде целой серии сбросов (⁵).

Южнее г. Черновцы простирание зоны сочленения несколько изменяется на юго-юго-восточное, а затем меридиональное. Это изменение простирания происходит, по-видимому, из-за крупного меридионального тектонического нарушения в кристаллическом основании, отмеченного электроразведочными исследованиями в районе г. Ровно (В. И. Клушин). На участке Шепетовка — Хмельницкий — Каменец-Подольск кристаллическое основание плавно погружается в западном направлении от нуля до абсолютных отметок —400, —500 м. Затем отмечается сброс незначительной амплитуды (200—300 м), после которого происходит более резкое погружение кристаллических пород в западном направлении, за которым следует второй сброс с амплитудой 500—700 м, прослеживающийся параллельно первому. Западнее второго сброса в районе г. Ровно абсолютные отметки поверхности кристаллических пород достигают значений —2000, —2500 м. Простирание указанной зоны в районе Ровно — Каменец-Подольск является меридиональным, и зона эта характеризует сочленение Украинского кристаллического щита с Волыно-Подольской частью Русской платформы.

Южнее г. Каменец-Подольска изогипсы —100, —400 м, характеризующие кристаллическое основание, изменяют свое направление на широтное.

Описанная ранее Ровенская зона разлома на участке между г. Черновцы и г. Боташаны как бы «упирается» в зону сочленения Русской платформы с Предкарпатским прогибом, благодаря чему последняя меняет свое простирание на субмеридиональное. Нами зона сочленения на этом участке намечена по данным гравиметрических исследований в районе г. Боташаны — г. Роман — г. Бакэу и подтверждается данными бурения в районе Хырлэу (Румыния) (¹), где на глубине 640 м встречены силурийские отложения платформенного типа.

Из приведенного описания вполне ясно, что Ровенская тектоническая зона, характеризующая на севере рассматриваемой территории поведение поверхности кристаллического фундамента, в районе Боташаны и к югу от него характеризует тектонику не только кристаллического основания, но и осадочных отложений. Кристаллический фундамент здесь претерпел еще более резкое погружение, чем на северном участке, причем опущенным крылом на всем протяжении Ровенской тектонической зоны является западное. Кроме того, район Боташаны характеризуется еще одной особенностью. На продолжении зоны сочленения Предкарпатского прогиба с платформой по линии г. Станислав — Черновцы — Фалешты и далеко на юго-востоке по данным геофизических исследований, возможно наметить сброс в кристаллических породах, амплитуда которого в юго-восточном направлении постепенно уменьшается.

Таким образом, район Боташаны является достаточно сложным участком, где пересекаются два направления тектонических нарушений — северо-западного и меридионального. Характер строения этих зон в районе Боташаны меняется. Если на севере меридиональная тектоническая зона характеризует тектонику докембрийского фундамента, а зона северо-западного направления — тектонику осадочных отложений, то в южной и юго-восточном районах зоны эти как бы меняются местами — меридиональная характеризует особенности строения осадочного комплекса (Предкарпатский прогиб с Русской платформой), а зона юго-восточного простирания — строение докембрийского основания.

Меридиональное простирание сочленения Предкарпатского прогиба с платформой, как было уже указано, прослеживается вдоль р. Серет до Бакэу, после чего снова изменяется на юго-восточное и прослеживается уже на территории Молдавской ССР. Однако и на прежнем меридиональном направлении (Бакэу—Фокшаны), по данным гравиметрической съемки возможно наметить тектоническую зону, которая разграничивает Предкарпатский прогиб от Преддобруджинского, а еще далее на юг ограничивает распространение отложений Добруджинского кряжа. Следовательно, и в районе Бакэу происходит пересечение двух тектонических разломов различного простирания. Кроме меридионального сброса по линии Роман—Флоешты, который является продолжением Ровенской зоны, параллельно ему на востоке наблюдается еще второе тектоническое нарушение небольшой амплитуды, проходящее по линии Васлуй—Берлад. По всей вероятности по этим двум меридиональным сбросам происходит сочленение юрской Преддобруджинского прогиба с Предкарпатским, причем юрский прогиб в северо-западном направлении значительно углубляется, а отложения Предкарпатского неогенового прогиба перекрывают его осадки.

Как было уже указано, юго-западное окончание Русской платформы в районе г. Бакэу меняет свое простирание с меридионального на юго-восточное и пересекает р. Прут в районе с. Вишневка. Здесь край Русской платформы граничит не с Предкарпатским неогеновым прогибом, а с Преддобруджинским юрским прогибом. Третичный прогиб, окаймляя горные Карпаты, прослеживается в южном, а затем юго-западном направлениях.

На территории Молдавской ССР южная граница Русской платформы достаточно однозначно прослеживается по данным гравиметрических и сейсмических исследований от с. Вишневка до с. Татарбунары. В районе с. Арцис наблюдается своеобразный «залив» юрского прогиба в тело Русской

платформы, обусловленный региональным нарушением северо-восточного простираения и прослеживаемый на территории Украинского кристаллического щита. Этот региональный разлом (шов) проявляется на указанной территории в виде магнитных и гравитационных аномалий (Фрунзенская и Ядлово-Трахтомировская магнитные аномалии и др.).

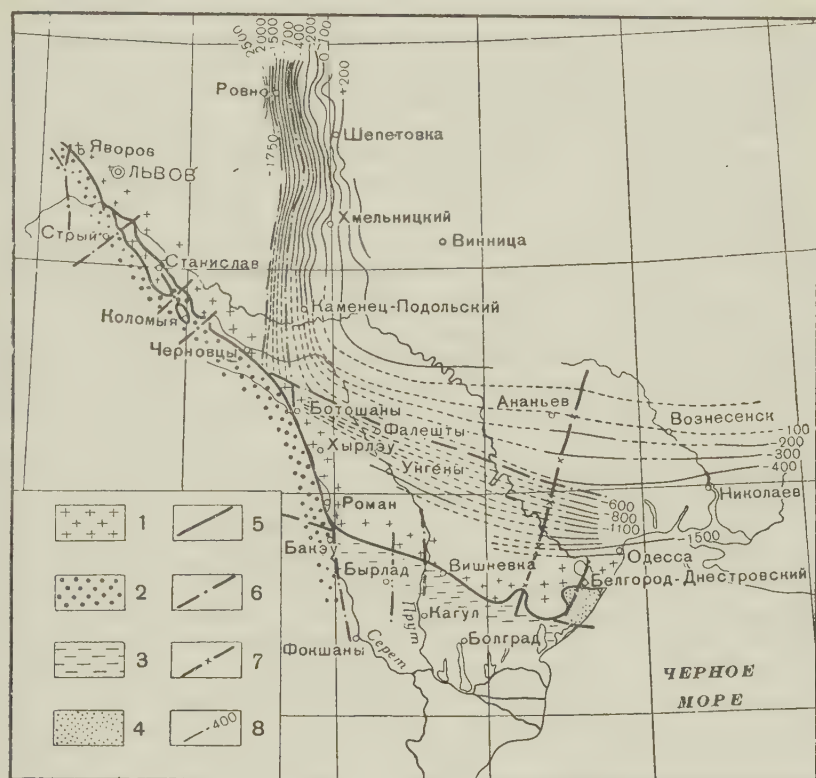


Рис. 1. Схема зоны сочленения юго-западного окончания Русской платформы с передовыми прогибами: 1 — Русская платформа, 2 — Предкарпатский прогиб, 3 — Предбруджинский юрский прогиб, 4 — меловая впадина, 5 — зона сочленения юго-западного борта Русской платформы с передовыми прогибами, 6 — тектонические нарушения (сбросы), 7 — тектонические нарушения (древние швы в кристаллическом основании), 8 — изогипсы кристаллического фундамента

Несколько восточнее с. Татарбунары происходит перемещение границы Русской платформы в северо-восточном направлении вследствие наличия целой серии тектонических нарушений северо-восточного и северо-западного направлений. В районе Белгорода-Днестровского, где произошло указанное смещение борта Русской платформы, последняя граничит, судя по расположенной в этом районе скважине, с новым тектоническим регионом. Дело в том, что в районе Белгорода-Днестровского скважиной встречена значительная толща отложений мелового возраста порядка 500 м и маломощная пачка юрских пород (100 м). Наряду с этим все скважины, расположенные юго-западнее линии Вишневка—Татарбунары, вскрыли юрские отложения, мощность которых превышает 2000 м. Из приведенных данных бурения и характера поведения окончания Русской платформы можно сделать вывод о том, что северо-восточный борт юрской впадины находится в районе с. Татарбунары, а район Белгорода-Днестровского расположен уже в пределах нового тектонического элемента — меловой впадины. Согласно данным сейсмических исследований можно полагать,

что указанный меловой прогиб развивается в юго-восточном направлении, где мощность меловых отложений достигает больших величин (Тарханкутский полуостров). Характер строения зоны сочленения борта Русской платформы с юрским и меловым прогибами в районе с. Вишневка — Днестровский лиман несколько отличается от строения ее в районе Яворов — Станислав. Если в последнем районе сочленение характеризуется рядом тектонических нарушений типа сбросов, то на территории Молдавской ССР, по данным сейсмических исследований, явных дизъюнктивных нарушений в зоне сочленения не наблюдается. Преобладающими тектоническими формами здесь, видимо, являются флексуры, характеризующиеся значительными углами наклона пластов.

Как уже указывалось, Предбруджинский юрский прогиб в северо-западном направлении углубляется на значительную глубину в районе двух меридиональных сбросов Бакэу — Фокшаны и Васлуй — Берлад. По всей вероятности, судя по данным Стрыйской опорной скважины и построениям В. И. Славина, он протягивается вдоль края Русской платформы далеко на северо-запад. Если в районе Молдавии наблюдается приемыкание юрского прогиба непосредственно к телу платформы, то в районах западных областей УССР юрский прогиб расположен в районе сочленения внешней и внутренней зон Предкарпатья. Это объясняется особенностями образования внешней зоны Предкарпатского прогиба, возникшей на погруженной краевой части Русской платформы.

Что касается рельефа кристаллического фундамента на территории южного склона Украинского щита (район Унгены — Вознесенск), то он в общих чертах отображается поведением проведенных нами изогипс. На северном участке поверхность кристаллических пород плавно погружается в южном направлении с углами наклона $0^{\circ}20'$ — $0^{\circ}30'$. Затем наблюдается сброс широтного простирания, являющийся продолжением Станиславско-Черновицкой зоны, после которого происходит более резкое погружение кристаллического фундамента. В районе зоны сочленения платформы с юрским прогибом кристаллический фундамент опускается на несколько километров, образуя передовой прогиб.

Резюмируя сказанное, следует отметить, что юго-западный борт Русской платформы, протягивающийся от Яворова до Днестровского лимана, имеет очень сложное строение, выражающееся в том, что платформа граничит с различными по возрасту прогибами. На северо-западном участке территории протягивается третичный прогиб, в районе Молдавской ССР — юрский и вблизи Черного моря — меловый прогиб. Сложное строение зоны сочленения Русской платформы с передовыми прогибами обусловлено также наличием целого ряда дизъюнктивных нарушений северо-западного, меридионального и северо-восточного направлений. Указанные нарушения проявляются как на платформе, в частности на Украинском кристаллическом щите, так и в прогибах, окаймляющих юго-западное окончание Русской платформы. На участках пересечения сбросов различных направлений возникает смещение и изменение рассматриваемой границы.

Институт геологических наук
Академии наук УССР

Поступило
18 VI 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. A. Tanasini, N. Macorovici, Anuarul comitetului geologic, 23, Bucuresti, 1950. ² В. Г. Бондарчук, Тр. научн.-геол. совещ. АН СССР, 1949. ³ В. Н. Корпенштейн, ДАН, 81, № 6 (1951). ⁴ М. В. Муратов, Сов. геол., 48 (1955). ⁵ В. Б. Соллогуб, А. В. Мухин, М. В. Чирвинская, Геол. журн., 14, 3 (1954). ⁶ Н. С. Шатский, Изв. АН СССР, сер. геол., № 6 (1947).

ТЕКТОНИКА ЮГО-ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ ВИЛЮЙСКОЙ ВПАДИНЫ

(Представлено академиком Н. С. Шатским 10 I 1957)

Вилуйской впадиной Н. С. Шатский⁽¹⁰⁾ назвал крупный прогиб, vyplненный мезозойскими отложениями и расположенный между склонами Анабарского и Алданского щитов. Позже, касаясь природы впадины, он высказывал мысль о том, что она является поперечной краевой структурой, связанной с Верхоянским входящим углом⁽¹¹⁾. В настоящее время имеется ряд данных, подтверждающих эту точку зрения. Во-первых, об этом свидетельствуют положение и морфологические особенности впадины. Последняя располагалась поперек края платформы на продолжении угла, образуемого Верхоянской складчатой зоной, имеет на юго-западе характер типичной платформенной структуры, а к северо-востоку незаметно переходит в краевой прогиб. Во-вторых, и это главное, сходство Вилуйской впадины с краевыми структурами проявляется в характере развития. Отмеченный выше постепенный переход к краевому прогибу сказывается в значительном увеличении мощности мезозоя вдоль оси впадины. Мощность песков и конгломератов нижнего лейаса на западном крыле ее составляет около 90 м⁽¹⁾, а на р. Кемпендй 200—300 м. Суммарная мощность морских отложений среднего и верхнего лейаса на западе 60—80 м⁽¹⁾, а на р. Кемпендй около 200 м. Среднеюрские континентальные отложения р. Кемпендй имеют мощность 400—500 м, а в г. Вилуйске только вскрытая бурением верхняя их часть достигает 400 м. В Приверхоянском прогибе видимая мощность нижней и средней юры 1250 м⁽⁷⁾. Особенно значительно увеличивается мощность угленосной толщи верхней юры и нижнего мела. Верхнеюрская серия возрастает от 300 м на р. Кемпендй до 800—900 м в г. Вилуйске и Сангарском районе, а нижнемеловое с 250—300 м на р. Кемпендй до 900 м в Вилуйской скважине и до 2000 м в Приверхоянском прогибе⁽⁷⁾. Общая мощность юрских и меловых отложений в центральной части впадины очень велика. Верхняя часть их, вскрытая бурением, в г. Вилуйске составляет около 3000 м. Если же учесть мощность отсутствующих в разрезе скважины нижних (I_1^1 , I_1^{2+3} , часть I_2) и самого верхнего (линденская свита, C_1) горизонтов этих отложений, то очевидно, что их мощность в целом составит не менее 4000 м. Близкую мощность (около 5000 м) имеют эти отложения и в Приверхоянском краевом прогибе⁽⁷⁾.

Взаимоотношения между Вилуйской впадиной и Приверхоянским краевым прогибом не ограничивались тесной пространственной связью, одновременностью развития и крупным масштабом прогибания, но выражались также в том, что как в той, так и в другом накапливалась единая угленосная формация юры и мела.

Приведенные факты показывают, что Вилуйскую впадину следует считать поперечной краевой структурой, связанной с Верхоянским входящим углом. Возникновение впадины, по-видимому, относится к верхнему палеозою, т. е. тому промежутку времени, когда, согласно данным Ю. М. Пушаровского⁽⁷⁾, образовался сам Верхоянский входящий угол. О верхнепалеозойском этапе ее развития имеется очень мало данных. Недавно обна-

руженные в западной части впадины каменноугольные и пермо-триасовые отложения⁽⁵⁾ представлены маломощной толщей пресноводных осадков.

О структурах, предшествовавших Вилюйской впадине, можно судить по строению ее палеозойского обрамления и по геофизическим данным. Их анализ приводит к выводу, что Вилюйская впадина, по крайней мере в своих краевых частях, является наложенной. Крылья ее налегают на склоны щитов. Южное — перекрывает северный склон Алданского щита. По магнитометрическим данным поле интенсивных аномалий, характерное для склона Алданского щита, постепенно ослабевая, протягивается на север до Лено—Вилюйского водораздела и намечает подземное продолжение этого склона. На другом крыле Вилюйской впадины мезозойские отложения налегают на склон Анабарского щита, который, судя по быстрому изменению характера гравитационного и магнитного полей, погружается более круто.

Центроклинальное замыкание Вилюйской впадины перекрывает северную часть Ангара—Ленского прогиба и Патомской складчатой зоны. Патомская зона представляет собой часть Байкальской складчатой области, вдающуюся в Сибирскую платформу. В протерозое и нижнем кембрии она представляла геосинклиналь, которая замкнулась, очевидно, не позже кембрия, т. е. в байкальский период складчатости. Складчатые структуры северной части Патомской зоны образуют громадную дугу, обращенную выпуклостью в сторону Вилюйской впадины (рис. 1). Стройность этой дуги нарушается Уринским антиклинорием, который в виде крупного поперечного поднятия осложняет склон Патомской зоны.

Ангара—Ленский прогиб многими авторами^(8, 3, 4) и др.) рассматривается как Прибайкальский краевой прогиб. Это можно подтвердить на примере хорошо изученной Березовской впадины. Специфической чертой впадины является резкая асимметрия, не только по форме и по интенсивности дислокаций (рис. 1), но также по распределению мощностей пород, полноте стратиграфического разреза и характеру основания. На внутреннем крыле впадины нижний кембрий подстилается протерозойскими отложениями, а на платформенном — несогласно ложится на архейский кристаллический фундамент, вследствие чего полностью выпадает многокилометровая толща осадков, охватывающая весь протерозой. Мощность стратиграфических горизонтов нижнего кембрия, — если отбросить верхний горизонт, частично размытый, и нижний, с неясной стратиграфией, — увеличивается на западном крыле Березовской впадины в 1,5—3,5 раза. Характерной чертой впадины является также приуроченность к ней соленосной формации нижнего кембрия. Каменная соль, суммарная мощность которой по данным бурения превышает в центре впадины 500 м, по направлению к склону Алданского щита выклинивается и в районе с. Русская Речка составляет всего около 10 м. Необходимо отметить, кроме того, строгую параллельность дислокаций впадины складкам окраины Патомской зоны.

Рассмотренные черты строения Березовской впадины типичны для краевого прогиба, частью которого ее и следует считать. Интересно, что краевой прогиб окаймляет Патомскую складчатую зону не полностью, а ведет себя согласно закономерности, подмеченной Н. С. Шатским⁽¹⁴⁾. Он развился на границе последней с плитами Сибирской платформы. В бассейне же верхнего течения р. Чары, где Патомская зона соприкасается с Алданским щитом, краевой прогиб постепенно замыкается и переходит в краевой шов, выраженный серией разломов.

Особенностью Прибайкальского прогиба в северной части является то, что он непараллелен краю складчатой зоны, с которой связан, а имеет северо-восточное простирание, отклоняется от нее и уходит под мезозойские отложения Вилюйской впадины. Так же ведут себя осложняющие краевой прогиб складки. Их простирание под мезозойским чехлом отражают кемпендяйские соляные купола. Уринский антиклинорий, разделяющий Березовскую и Нюйско—Жербинскую впадины, к северо-востоку быстро

погружается: уменьшается амплитуда (с 10 до 5 км) и мощность слагающих его отложений. Можно полагать, что под мезозойскими отложениями Вилуйской впадины происходит окончательное замыкание антиклинория, поскольку

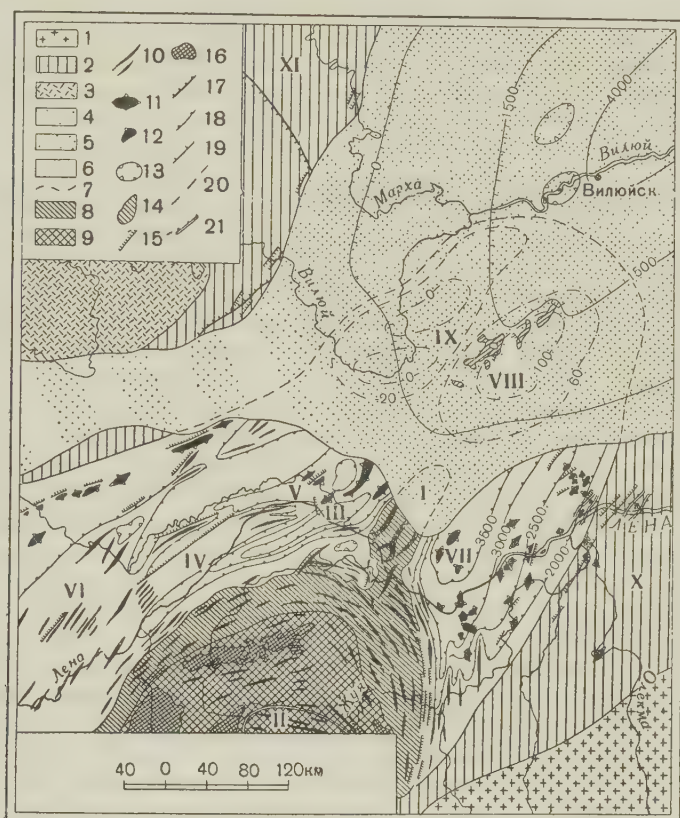


Рис. 1. Тектоническая схема юго-западной части Вилуйской впадины

Сибирская платформа: 1 — Алданский щит, 2 — склоны щитов, 3 — восточное крыло Тунгусской впадины, 4 — Тунгусско-Вилуйский прогиб, 5 — Вилуйская впадина, 6 — Прибайкальский краевой прогиб, 7 — предполагаемые границы погребенного краевого прогиба. Патомская складчатая зона: 8 — склоны зоны, 9 — внутренняя часть зоны; 10 — антиклинали, 11 — брахиантиклинали и купола, 12 — гребневидные складки, 13 — мульды, 14 — соляные купола, 15 — дизъюнктивные дислокации, 16 — интрузии гранитов, 17 — восточная граница развития траппов, 18 — ориентировочные изогипсы по подошве нижнего палеозоя, 19 — то же по подошве юры, 20 — некоторые изоаномалы силы тяжести в млг (редукция Буге), 21 — условные контуры структур. Основные структуры второго порядка: I — Уринский антиклинорий; II — Бодайбинский синклинорий; III—V — Нюско-Жербинская впадина (III—Витимо—Жербинская синклинали, IV—Мухтунская антиклиналь, V — Нюйская синклинали); VI — Пеледуйское поднятие; VII — Березовская впадина; VIII — Кемпендйская аномалия; IX — Сунтарская аномалия; X — северо-западный склон Алданского щита; XI — юго-западный склон Анабарского щита.

ку очень отчетливая зона повышенных значений силы тяжести, связанная с обнаженной его частью, быстро затухает. На продолжении Березовской и Нюйско—Жербинской впадин, в районе развития соляных куполов, наблюдается очень крупная отрицательная аномалия силы тяжести

(⁶), с которой совпадает зона пониженного напряжения магнитного поля. Эти аномалии, по-видимому, вызываются крупной палеозойской впадиной, в которую открываются Нюйско—Жербинская и Березовская впадины. Существование палеозойского прогиба подтверждается наличием здесь мощных отложений среднего палеозоя (⁵). К западу от этой Кемпендьяйской впадины, под покровом мезозойских отложений, на основании гравио-, электро- и магнитометрических данных намечается крупное Сунтарское поднятие. Поскольку в южной части его выходят соленые воды, идентичные нижнекембрийским, возможно, что в своде поднятия обнажаются нижнекембрийские или даже более древние отложения.

Рассмотренный материал показывает, что в юго-западном обрамлении Вилюйской впадины существует ряд крупных поперечных структур, тесно связанных с внешней частью Патомской складчатой зоны и ее краевым прогибом (Нюйско—Жербинская и Березовская впадины, Уринский антиклинорий). По геофизическим данным, под мезозойскими отложениями Вилюйской впадины намечается их продолжение. По своему характеру, отношению к складчатой зоне и расположению описанный комплекс дислокаций очень напоминает поперечные краевые системы, установленные Н. С. Шатским (¹¹). Роль входящего в платформу угла играет в данном случае Патомская складчатая зона. В отличие от тех систем, которые уже описаны, в Западно-Вилюйскую поперечную систему вовлечена, в виде Уринского антиклинория, и краевая часть складчатой зоны. В пределах рассматриваемой системы хорошо выражены такие черты поперечных структур, как затухание складок вдоль оси прогиба (рис. 1), уменьшение мощности и частичное выклинивание геосинклинальных формаций (в древних свитах) при удалении от складчатой области (⁹). Насколько далеко устанавливаемая поперечная система протягивается под мезозойскими отложениями на северо-восток, судить трудно, однако можно думать, что она ограничивается областью развития интенсивных гравитационных аномалий.

Подводя итог сказанному выше, можно сделать вывод, что образованию мезозойского Вилюйского поперечного краевого прогиба предшествовала более древняя поперечная краевая система, связанная с Байкальской складчатой областью.

Геологический институт
Академии наук СССР

Поступило
9 I 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. А. Арсеньев, В. А. Иванова, Вопросы геологии Азии, 1, 1954. ² В. А. Вахрамеев, Ю. М. Пущаровский, там же. ³ Ф. Г. Гурари, Изв. АН СССР, сер. геол., № 4 (1947). ⁴ Н. С. Зайцев, Вопросы геологии Азии, 1, 1954. ⁵ Вл. А. Комар, Н. М. Чумаков, ДАН, 112, № 3 (1957). ⁶ В. Г. Мауэрер, Сборн. научн.-техн. статей по геол., в. 15 (1947). ⁷ Ю. М. Пущаровский, Изв. АН СССР, сер. геол., № 5 (1955). ⁸ С. П. Ситников, Изв. АН СССР, сер. геол., № 6 (1943). ⁹ Н. М. Чумаков, ДАН, 111, № 4 (1956). ¹⁰ Н. С. Шатский, Бюлл. МОИП, отд. геол., 10, № 3, № 4 (1932). ¹¹ Н. С. Шатский, Изв. АН СССР, сер. геол., № 5 (1947).

Т. А. СИНИЦЫНА

ОБ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОМ АТЕРОСКЛЕРОЗЕ У КУР

(Представлено академиком Н. Н. Анчиковым 29 III 1957)

Как известно, до недавнего времени почти единственным объектом для воспроизведения холестеринового атеросклероза был кролик. Многочисленными исследованиями советских патологов, выполненными на кролике, удалось установить многие важные стороны морфо- и патогенеза этого заболевания у человека.

Однако за последние 10—15 лет появился ряд работ по экспериментальному атеросклерозу, сделанных на курах. Большая часть этих работ принадлежит американским авторам: Кац, Даубер, Стемлер, Хорлик, Родбард и др. Впервые экспериментальный атеросклероз аорты у кур был получен в 1925 г. К. Г. Волковой, а в 1927—1937 гг. японскими авторами Ягамучи и Ушияма^(5,11).

Кац⁽⁶⁾ считает, что куры являются более подходящим объектом для изучения атеросклероза, чем кролик; атеросклеротические изменения артерий, вызываемые у кролика при кормлении холестерином, по его мнению, не соответствуют атеросклерозу человека, так как в пище у кролика холестерин отсутствует. По мнению Даубер^(2,3), из всех лабораторных животных только в опытах на курах можно получить истинное представление о сущности атеросклероза человека, так как у кур морфологические особенности атеросклеротических изменений артерий наиболее сходны с соответствующими изменениями у человека.

Другим большим преимуществом данной экспериментальной модели, по мнению этих же авторов, является то обстоятельство, что куры в возрасте старше 5 мес. часто «болеют» спонтанным атеросклерозом (брюшной аорты), что также сближает их с человеком. Являясь всеядными животными, куры в естественных условиях вместе с пищей могут вводить холестерин, что совершенно не свойственно кролику и что тоже выгодно отличает кур от других животных.

По мнению Петерсона⁽⁸⁾, Линдслей⁽⁷⁾ и др., встречающиеся у кур спонтанные изменения в брюшной аорте (фиброзные утолщения внутренней оболочки) способствуют развитию атеросклеротических изменений аорты при кормлении холестерином. Немаловажную роль в развитии экспериментальных атеросклеротических изменений в артериях у кур, по данным указанных авторов, могут играть также довольно часто встречающиеся у них дегенеративные изменения в средней оболочке; отложение липоидов во внутренней оболочке всегда происходит над очагами дегенерации в средней оболочке.

Другим очень выгодным отличием кур от кролика является, по данным Хорлика⁽⁴⁾, возможность получения в течение 2—3 недель высокой гиперхолестеринемии и значительных атеросклеротических изменений в аорте; у кролика при тех же условиях опыта столь быстрого развития гиперхолестеринемии и атеросклероза получить не удастся. Родбард⁽⁹⁾ считает, что наиболее резкое развитие атеросклероза аорты у кур наблюдается в том случае, если куры 3 раза в неделю получают только холестерин и воду, а 4 раза — стандартную синтетическую диету с холестерином.

Выводимые указанными авторами преимущества изучения атеросклероза у кур, по сравнению с кроликом, не подтверждены ими достаточно подробными и точными данными о морфогенезе этого процесса как в аорте, так и, особенно, в венечных артериях сердца. Кроме того, у части авторов постановка опытов с кормлением кур холестерином проводилась в очень искусственных условиях (неполное голодание).

Целью настоящей работы явилось выяснение вопроса о преимуществах экспериментальной модели воспроизведения атеросклероза на курах по сравнению с кроликом и изучение морфогенеза атеросклероза в венечных артериях сердца и в аорте у кур. Нами было поставлено 3 серии опытов на курах и петухах в возрасте 65 дней, породы белый леггорн; на этой же породе кур экспериментируют в США. В I серии опытов 10 кур в течение нескольких месяцев получали ежедневно по 0,5 холестерина, растворенного в 5—8 г сливочного масла. Через 10 мес. кормления холестерином у отдельных кур повысилась до 200—225 мг % (вместо 30—50 мг % в норме). Макро- и микроскопические изменения как в аорте, так и в венечных артериях сердца отсутствовали.

Во II серии опытов 16 петухов в течение 6 мес. получали то же количество холестерина в сливочном масле. 5 петухов последние 2 мес. кормления вместе с холестерином получали метилтиоурацил по 0,3 г ежедневно. У этих животных холестериномия не подымалась выше 30—40 мг %, изменения в аорте и в венечных артериях отсутствовали.

В III серии опытов 18 петухов получали ежедневно раствор холестерина в подсолнечном масле, в постепенно увеличивающемся количестве (от 1 до 10 мл), причем концентрация раствора холестерина также постепенно увеличивалась. В конце опыта (4—5 мес.) концентрация холестерина составляла 15%.

В течение первых 3 мес. опыта, когда петухи находились на обычном ежедневном питании, увеличения холестериномии не происходило, и лишь после того как животные стали получать пищу 5 дней в неделю — холестериномия повысилась до 125 мг %. 4-й и 5-й мес. опыта петухи получали пищу только через день, а холестерин в подсолнечном масле и воду — каждый день. У этих петухов в конце опыта холестериномия повысилась до 600—1700 мг %.

Макроскопически у всех 18 петухов в III серии опытов найдены в аорте атеросклеротические изменения, выраженные в различной степени. Эти изменения при наибольшем развитии изменений (у 6 петухов) характеризовались образованием в грудной аорте крупных, сливающихся друг с другом бляшек, несколько выстоящих в просвет сосуда. При средней выраженности атеросклероза (у 7 петухов) в аорте как в грудной, так и в брюшной имелись мелкие немногочисленные бляшки, местами в виде «гребешков» и «шпор» близ устьев отходящих от аорты артерий. Наконец, при слабой степени атеросклероза (у 5 петухов) в аорте были найдены лишь единичные, очень мелкие без определенной локализации бляшки. Атеросклеротические бляшки в аорте у всех петухов резко окрашивались суданом III in toto.

Микроскопически атеросклеротические бляшки состояли из большого количества липоидов, имеющих вид или крупных капель, или диффузных отложений (рис. 1). Среди липоидных отложений находилось различное количество крупных липоидных макрофагов. Скопления липоидов занимали внутренние слои стенки аорты и содержали значительное количество двоякопреломляющих капель. Более мелкие бляшки, а также «гребешки» и «шпоры» представляли собой диффузное пропитывание липоидами слегка утолщенной внутренней оболочки.

Атеросклеротические изменения в венечных артериях сердца наблюдались исключительно в отдельных внутримышечных ветвях (рис. 2) и состояли из очагов обильного отложения резко окрашенных суданом липоидов в виде мелких капель и диффузных скоплений.

После растворения липоидов в местах отложения их в бляшках аорты

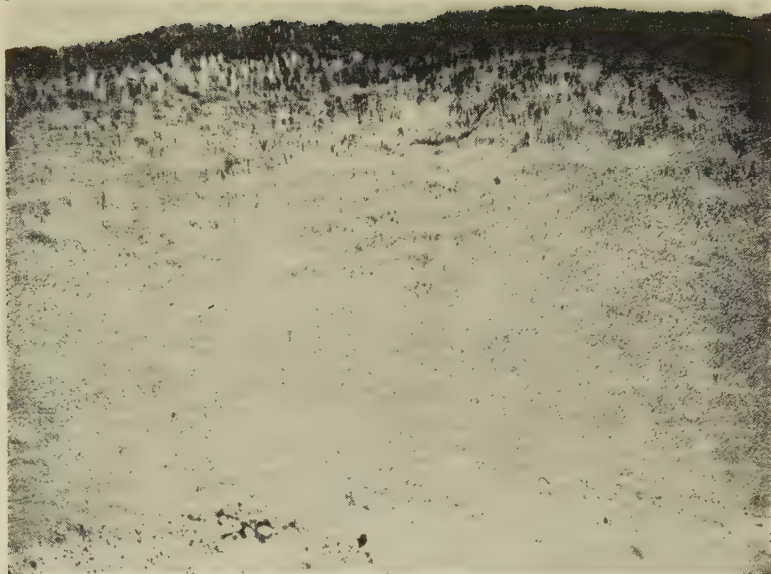


Рис. 1. Отложение липоидов во внутренних слоях стенки из грудной части аорты петуха (ежедневное введение в течение 5 мес. 15 мл 5% раствора холестерина). Окраска судан III. На рисунке — липоиды черные

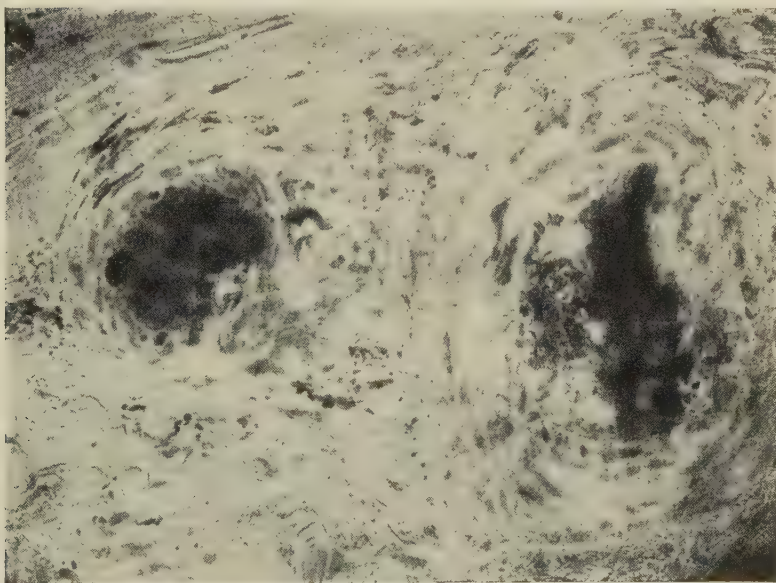
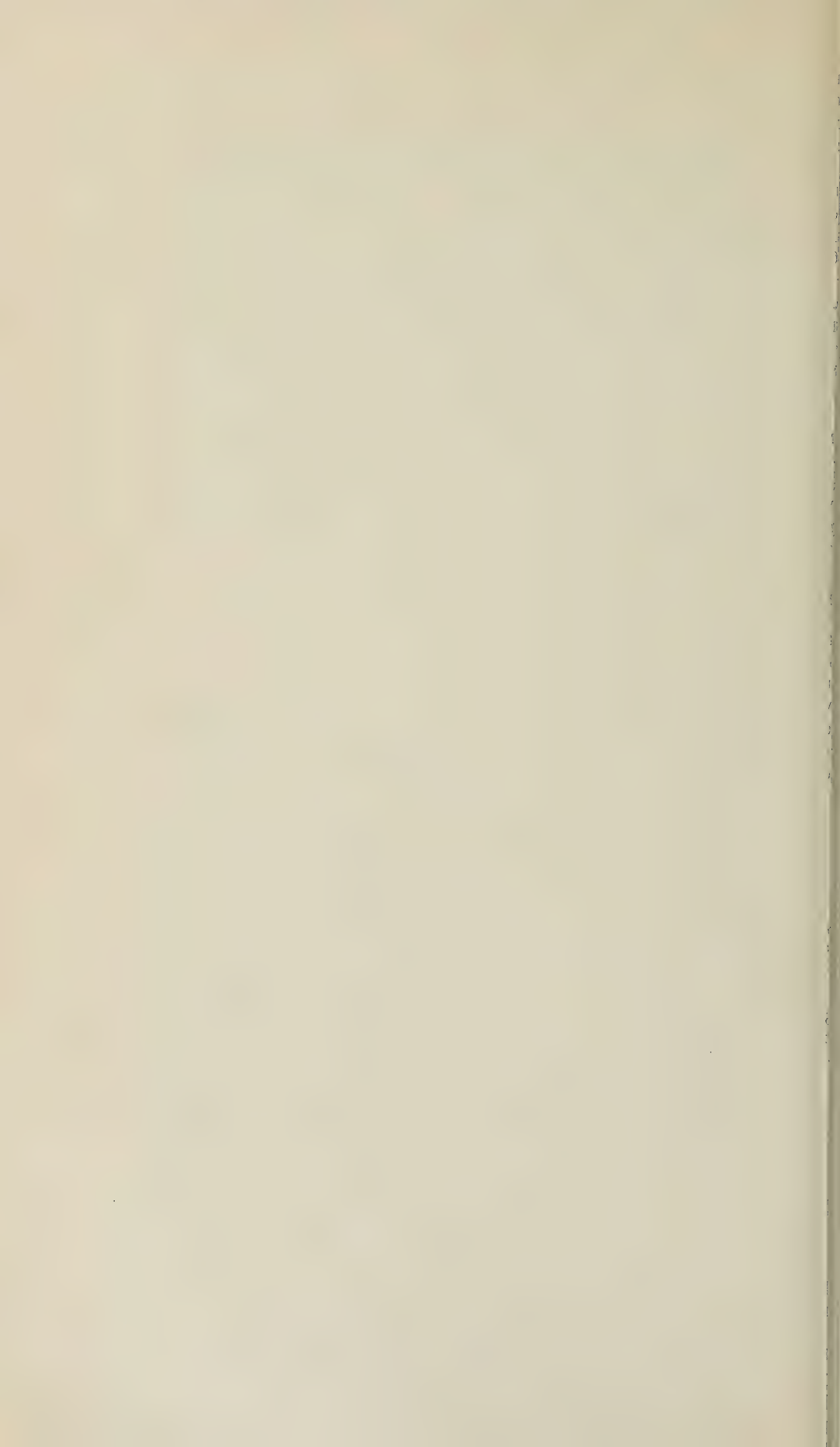


Рис. 2. Обильное отложение липоидов в атеросклеротической бляшке во внутримышечной ветви венечной артерии сердца (ежедневное введение в течение 5 мес. 15 мл 5% раствора холестерина). Окраска судан III. На рисунке — липоиды черные



обнаружено значительное развитие волокнистых структур в виде сети аргирофильных и эластических волокон. В венечных артериях соответственно отложениям липоидов развитие тех же волокнистых структур было слабо выражено.

В местах резкого развития атеросклеротических изменений во внутримышечных ветвях венечных артерий имелось значительное сужение их просвета, до почти полного его закрытия. Однако никаких изменений в сердечной мышце — дистрофического или рубцового характера — не наблюдалось.

Таким образом, в проведенных нами опытах экспериментальный атеросклероз у петухов развивался лишь при условии неполного голодания при одновременном введении очень больших количеств холестерина.

При полноценном питании, даже при подавлении функции щитовидной железы действием метилтиоурацила, не происходило ни повышения содержания холестерина в крови, ни развития атеросклеротических изменений.

Важное значение неполного голодания наряду с кормлением холестерином для развития экспериментального атеросклероза у кур сильно снижает интерес данных опытов для изучения патогенеза атеросклероза у человека. Кроме того, частое наличие, по данным американских авторов, спонтанных изменений в брюшной аорте, должно крайне затруднять правильную оценку атеросклеротических изменений, вызываемых экспериментально у этих животных при кормлении холестерином. Что касается морфологического сходства атеросклеротических изменений у кур и у кроликов при кормлении холестерином с атеросклерозом у человека, то никаких преимуществ в данном отношении экспериментальный атеросклероз у кур не представляет. Наоборот, как видно из литературных данных, экспериментальный атеросклероз у кроликов по полноте развития всех структурных изменений артерий представляет большую аналогию с атеросклерозом человека, чем соответствующие изменения у кур. Наконец, большая величина исследуемых объектов у кролика и более широкие возможности экспериментирования на этих животных выдвигают кролика как экспериментальное животное для изучения атеросклероза на первое место, по сравнению с курами.

Институт экспериментальной медицины
Академии медицинских наук СССР

Поступило
26 III 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ К. Г. Волкова, Рукопись цит. по Аничкову (Reprint from *Arteriosclerosis*, N. Y., 1933). ² D. Dauber, L. Katz, *Arch. Pathol.*, **34**, 937 (1942). ³ D. Dauber, L. Katz, *Arch. Pathol.*, **36**, 473 (1943). ⁴ L. Horlick, *Am. Heart J.*, **37**, 689 (1949). ⁵ I. Jagemuchi, Цит. по Kawamura, *Neue Beiträge zur Morphologie und Physiologie d. Cholesterinsteatose*, 1927. ⁶ L. Katz, *Circul.*, **5**, № 1, 101 (1952). ⁷ S. Lindsay, *Arch. Pathol.*, **49**, 434 (1950). ⁸ I. Peterson, *Arch. Pathol.*, **49**, 699 (1950). ⁹ S. Rodbard et al., *Circul.*, **4**, № 1, 43 (1951). ¹⁰ I. Stamler et al., *Am. Heart J.*, **49**, 166 (1949). ¹¹ S. Uchiyama, *Virch. Arch.*, **277**, 642 (1930).

В. М. ЗУБАРЕВ

К ВОПРОСУ О ВЗАИМООТНОШЕНИИ ДУБА И ЕЛИ

(Представлено академиком В. Н. Сукачевым 9 II 1957)

Вопрос о взаимоотношении ели и дуба в местах соприкосновения ареалов этих пород имеет большую историю. Большинство ботанико-географов и лесоводов ((^{2-4,9}) и др.) с давних пор считают одной из основных причин смещения северной границы распространения дуба к югу — вытеснение его елью. Наоборот, П. С. Погребняк (⁶) считает, что ель не вытесняет дуба (⁵). Ряд фактов, подтверждающих эту точку зрения, приводили И. Вестеррик (¹) и В. П. Тимофеев (¹¹).

В настоящей статье мы остановились на рассмотрении части материалов, полученных нами при изучении факторов, определяющих современную северную границу распространения дуба черешчатого. До сего времени в литературе почти не приводилось данных о взаимоотношениях ели и дуба на самых северных пределах его распространения.

Известно, что на стыке ареалов дуба и ели последняя сравнительно легко селится в дубраве. Правда, В. П. Тимофеев (¹¹), исследуя дубово-еловые древостой в Брянском лесном массиве, установил, что дуб в сильной степени сопротивляется расселению в дубраве ели. Однако он не возражает против возможности поселения (хотя бы и единичного) ели под пологом дуба.

Действительно, плотная подстилка из листьев дуба и других широколиственных древесных пород, произрастающих совместно с дубом внутри его ареала, в значительной степени препятствует развитию самосева ели.

Корешки ели, не достигшие минерального субстрата при прорастании семян на сплошном слое подстилки, подсыхают, а незначительное количество укоренившихся сеянцев гибнет под мощным слоем опавшей листвы. Однако, даже здесь ель может селиться на микроповышениях (старые сгнившие стволы, пни и т. п.), где, по всей вероятности, подстилка либо мало мощна, либо отсутствует вовсе. Для более северных районов это явление

еще характернее. Отсутствие в самых северных дубравах типичных спутников дуба и, наоборот, наличие в составе мягколиственных поросли осины и березы приводит к образованию рыхлой, быстро перегнивающей подстилки. Последнее обстоятельство позволяет ели селиться в таких местах.

Наши исследования, произведенные в дубравах Кунгуро-Красноуфимского лесостепного острова

Таблица 1

Распределение стволов ели, пихты и дуба по возрастным группам в дубняке елово-снытевом

Породы	Возрастные группы			Итого	Подрост
	80—90 лет	40—50 лет	15—20 лет		
Ель + пихта	6	8	22	36	7000
Дуб	92	—	—	92	725

в западном Предуралье, показали, что наряду с чистыми дубравами там имеются дубово-еловые древостой типа дубняк елово-снытевый (*Piceetum Quercetum aegorodiosum*). В таких насаждениях ель поселилась сравнительно недавно.

В исследованном нами насаждении состава 5Д 3С 2Е + Пх максимальный возраст дуба 95—100 лет, отдельные экземпляры встречаются в 120 лет более. Подсчет годичных колец на пнях показал, что здесь росли дубы и старшего возраста. Распределение дубовых стволов по возрасту, диаметру (на высоте груди) и высотам равномерное. У других же пород этой равномерности не наблюдается. Ель и пихта по возрасту подразделяются на три резко обособленные группы. Максимальный возраст ели 10 лет, причем такие деревья в составе древостоя единичны. Много больше 40—50-летних деревьев и еще больше — 15—20-летних. Таким образом, основной лесобразующей породой здесь является дуб. Ель же здесь либо выпадает, либо, наоборот, постепенно расширяет сферу своего влияния. Табл. 1 с достаточной очевидностью показывает постепенное увеличение ели в составе рассматриваемого насаждения.

Наряду с этим при учете количества самосева и подроста ели и дуба в рассматриваемом насаждении мы обратили внимание на следующий факт: при значительном преобладании самосева дуба под пологом древостоя в подросте преобладает почти исключительно ель (табл. 2).

К чему же приводит даже незначительное увеличение количества ели в составе дубравы?

Заселяясь группами, что свойственно ели, особенно в более суровых климатических условиях северных пределов распространения дуба, ель с первых же лет своей жизни активно изменяет почву и ускоряет оподзоли-

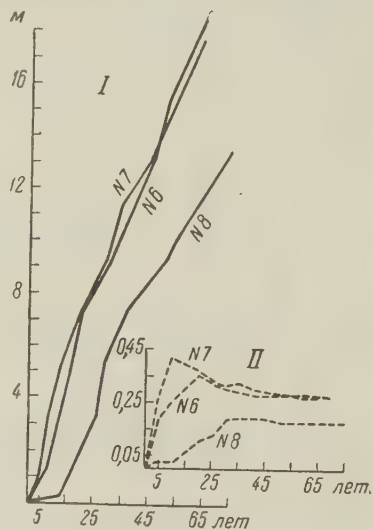


Рис. 1. График хода роста дуба в различного типа лесах: I — рост, II — средний прирост

Таблица 2

Соотношение самосева и подроста ели и дуба в дубняке елово-снитевом

Породы	Самосев		Подрост	
	число стволов	%	число стволов	%
Дуб	77	79	3	10
Ель	17	17	27	90
Другие породы	4	4	—	—
Всего	98	100	30	100

Таблица 3

Средние приросты дуба и ели в дубняке снитевом и в дубняке елово-снитевом (по модельным деревьям)

Тип леса	Породы	Средние приросты		
		по высоте, м	по диаметру, см	по объему, дм³
Дубняк снитевый	дуб	0,27	0,27	2,84
		0,27	0,25	2,65
Дубняк елово-снитевый	дуб	0,18	0,19	0,90
		0,19	0,19	—
	ель	0,31	0,40	3,95

вание ее. Наряду с этим внутри своих групп ель создает световые условия, особенно неблагоприятные для самосева дуба ⁽⁸⁾: под пологом елового подроста освещенность уменьшается до 0,7% от освещенности открытого места. Кроме того, по данным ⁽⁸⁾, промерзание почвы под елями высотой в 5 м достигает значительной глубины, а понижение температуры почвы до — 10° приводит не только желуду дуба, но и его корни к гибели ^(7, 10).

В то же время, имея конусовидную крону, ель препятствует образованию под ее пологом мощной подстилки из опадающей листвы других пород, — она как бы отводит ее в стороны за пределы проекции своей кроны. Это обсто-

ятельство благоприятствует укоренению и нормальному росту самосева ели. Желуди дуба поэтому едва ли смогут дать здесь надежной самосея. Увеличивая из года в год площадь проекции крон, ель все больше уменьшает возможность возобновления дуба.

Однако, это лишь одна сторона явления. Ель препятствует не только возобновлению дуба: ухудшая условия существования дуба в целом, она ослабляет жизнедеятельность и взрослых его деревьев.

Наши исследования хода роста отдельных деревьев дуба в различных типах леса показали, что в однородных условиях на двух соседних пробных

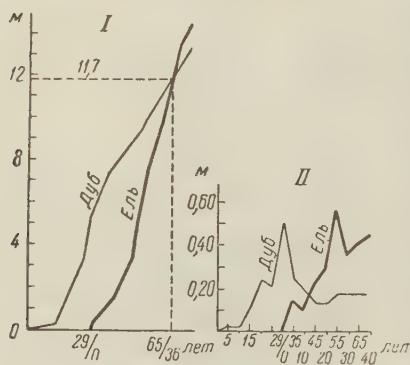


Рис. 2. График хода роста близкорастущих дуба (№ 8) и ели (№ 9): I — рост, II — текущий прирост

площадях средний прирост дуба по высоте значительно различается (рис. 1). Достигая в 65-летнем возрасте почти 18 м высоты дуб в дубняке снытевом (модели 6 и 7) намного обгоняет дуб растущий в дубово-еловом насаждении (модель 8), который в этом возрасте едва достиг 11 м высоты. Наряду с этим и приросты по диаметру и объему рассматриваемом древостое значительно меньше, чем в дубняке снытевом (табл. 3).

Интересен также и следующий факт. В дубняке снытевом, как показали исследования, дуб в течение жизни дает два максимума прироста по высоте — в 15—20 лет и в 35—40 лет. В дубняке елово-снытевом дуб достигает максимального прироста по высоте в возрасте около 30 лет, после чего прирост резко падает, и лишь в возрасте 50—55 лет падение его прекращается, но вместо второго максимума, наблюдаемого в соседней дубраве, наступает некоторая стабильность прироста по высоте (рис. 2).

С целью исследования хода роста дуба в дубняке елово-снытевом и изучения влияния ели на рост дуба мы выбрали два близко растущих дерева дуба и ели (расстояние между ними было 1,3 м). Анализ хода роста этих деревьев показал, что ель здесь поселилась, когда дубу было уже около 30 лет, а достигнув 36-летнего возраста ель догнала дуб по высоте. В 30 лет дуб достигает максимального прироста в высоту (рис. 2). Почти в это же время рядом с ним начинает расти ель, и ко времени, когда, казалось бы, дуб должен был дать второй максимум прироста, как это наблюдалось в соседнем насаждении типа дубняк снытевый, вероятно, он начал ощущать на себе отрицательное влияние ели, — во всяком случае второй максимума не последовало.

Таким образом, ель не только препятствует возобновлению дуба, но ослабляет жизнедеятельность взрослого дуба.

Институт леса
Академии наук СССР

Поступило
7 II 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. Вестенрик, Тр. по лесному опыту. делу в России, в. 9, СПб (1908).
- ² С. И. Коржинский, Тр. Общ. естествоисп. при Казанск. унив., 18, в. 5, 22, в. 6 (1888) (1891).
- ³ Г. Ф. Морозов, Лесн. журн., в. 1 (1908).
- ⁴ Г. Ф. Морозов, Лесн. журн., в. 7—10 (1913).
- ⁵ П. С. Погребняк, В защиту леса, № 2 (1938).
- ⁶ П. С. Погребняк, В. Э. Шмидт др., Основы лесной типологии, 1944.
- ⁷ Л. Ф. Прадлин, В. Д. Филимонова, ДАН, 85, № 4 (1952).
- ⁸ М. И. Сахаров, Н. М. Сахарова, Почвоведение, № 6 (1951).
- ⁹ В. Н. Сукачев, Дендрология с основами лесной геоботаники, 1934.
- ¹⁰ П. С. Супрун, Лесн. хоз., № 1 (1954).
- ¹¹ В. П. Тимофеев, Сов. бот., № 5 (1936).

ЭКОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

С. Я. КРАЕВОЙ

**НОВЫЕ ДАННЫЕ О КОНКУРЕНТНЫХ ВЗАИМООТНОШЕНИЯХ
В РАСТИТЕЛЬНЫХ СООБЩЕСТВАХ ***

(Представлено академиком В. Н. Сукачевым 9 II 1957)

Проблемы внутривидовых и межвидовых взаимоотношений в растительных сообществах имеют огромное теоретическое и практическое значение, особенно в области лесоводства (⁹⁻¹¹).

Научно-исследовательскими и опытными учреждениями нашей страны и зарубежных стран накоплен огромный экспериментальный материал, который с большой убедительностью доказывает наличие внутривидовой и межвидовой борьбы за существование (⁷⁻⁹).

Однако имеется точка зрения, отрицающая наличие внутривидовой борьбы за существование в растительном царстве (⁵). Такая точка зрения должна неизбежно привести к отрицанию эволюции растительного мира. В связи с этим представляет большой интерес получение новых данных, способствующих выяснению внутривидовых и межвидовых взаимоотношений в растительных сообществах. В этом отношении представляют интерес полученные нами данные по конкурентным взаимоотношениям дуба черешчатого при групповом посеве.

В 1952 г. на Ергенинской возвышенности (в 150 км на юг от Сталинграда) были заложены защитные лесонасаждения в условиях государственной защитной лесополосы Сталинград—Степной—Черкесск. В том числе был произведен посев дуба черешчатого гнездовыми способом (⁶) на площади около 3 га под защитой кулис высокостебельных сельскохозяйственных растений (кукуруза, сорго). Почва под посевом светлокаштановая солонцеватая, поверхность ровная с небольшой потяжиной, идущей в северо-западном направлении. Климат данного района резко континентальный, засушливый. Годовая сумма осадков составляет около 300 мм, испаряемость достигает 1000 мм. Засуха часто сопровождается суховеями, в течение лета бывает до 60 суховейных дней.

В связи с сильной засухой почва для посева готовилась по способу черного пара, но с плантажной вспашкой на глубину 45—55 см. Парование продолжалось с июля 1950 г. по апрель 1952 г. В 1951 г. были высеяны кулисы для снегозадержания и произведено бороздование пашни на зиму. К весне 1952 г. промачивание почвы достигло глубины 5—6 м, в то время как при обычной агротехнике промачивание почвы достигло только 30—40 см.

Гнезда дуба размещались в ряду через 3 м, междурядия оставлялись шириной 6 м. В междурядьях высевались кулисные растения — кукуруза и сорго с расстоянием от гнезд дуба 0,5, 1,0 и 1,5 м; кроме того, был оставлен контроль — без высева кулис. Кулисы высевались в 1952 и в 1953 гг., а в 1954 г. в центре междурядий был посажен вяз мелколистный.

Было установлено, что кулисы, расположенные на расстоянии 0,5 и 1 м от гнезд дуба, угнетают дуб, отнимая у него воду, кулисы же на расстоянии 1,5 м от гнезд дуба не оказывали угнетающего действия; наоборот, в этом

* По материалам Аршань-Зельманского стационара Института леса АН СССР.

варианте дуб растет лучше, чем на пару (контроль). Это и понятно, так как воды для дуба хватало (снегозадержание кулисами), кроме того кулисы защищают дубки от суховея.

На рис. 1 представлена динамика роста дуба черешчатого в упомянутом насаждении с 1952 по 1956 год. Из рис. 1 видно, что кривая роста 1,5-мет

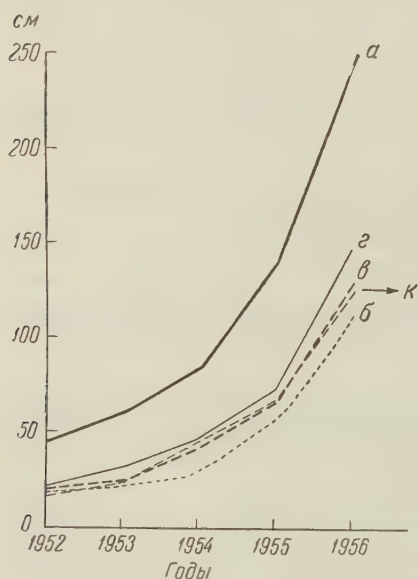


Рис. 1. Динамика роста гнездового посева под защитой кулис высокостебельных сельскохозяйственных растений. Высота дубков: а — максимальная, б — при ширине междукисных коридоров 0,5 м, в — при ширине коридоров 1,0 м, г — при ширине коридоров 1,5 м, к — контроль

установить математическую достоверность угнетения центральных лунок в гнездах дубков.

рового варианта идет выше других вариантов, в том числе и контроля, а максимальная высота дуба достигает 2,5 м. Следует отметить, что данный агрокомплекс способствовал тому, что под дубово-вязовым насаждением в 1955 г. значительно поднялись грунтовые воды (7—8 м от поверхности почвы) и корни дуба уже достигли капиллярной каймы (рис. 3).

Нас интересовал вопрос, как идет рост и развитие дубков в гнездах данного дубово-вязового насаждения, поскольку в них создаются для разных дубков разные условия роста. Визуальная оценка роста дубков центральной лунки гнезда и в периферийных лунках показала, что с возрастом дубки центральной лунки гнезда начинают угнетаться дубками периферийных лунок. Такое угнетение дубков центральной лунки было замечено уже на третьем году жизни насаждения, в последующие годы оно все больше усиливается.

В целях объективной проверки этого наблюдения мы решили произвести дифференциальный учет с тем, чтобы

Таблица 1

Основные показатели роста дуба черешчатого в гнездовых посевах (посев произведен весной 1952 г., учет — осенью 1956 г.)

Наименование показателей	n	Lim	$M \pm m$	m_{dif}
Высота дубков				
в крайних лунках, см	100	44—250	$126,50 \pm 4,25$	6,00
в центральных лунках, см	95	12—210	$94,40 \pm 3,14$	
Число листьев на 1 дереве				
в крайних лунках, шт.	50	25—101	$50,40 \pm 2,12$	6,58
в центральных лунках, шт.	62	15—48	$33,02 \pm 1,64$	
Длина листьев на дубках				
крайних лунок, см	62	8—19	$13,80 \pm 0,84$	3,08
центральных лунок, см	60	6—14	$10,34 \pm 0,75$	
Вес сухих листьев на 1 дубке				
в крайних лунках, г	40	25—87	$49,60 \pm 2,04$	7,89
в центральных лунках, г	40	18—45	$29,87 \pm 1,46$	

Для учета были взяты следующие показатели: высота растений, число листьев на дереве, длина листьев, вес сухих листьев на одно дерево. Учет был произведен в центральных и периферийных лунках гнезд дуба осенью 1956 г. Следует отметить, что был получен большой материал, который обра

бывался методами современной вариационной статистики с вычислением достоверности различий по формуле

$$m_{dif} = \frac{M_1 - M_2}{\sqrt{m_1^2 + m_2^2}}.$$

Полученные результаты представлены в табл. 1. Из нее видно, что высота дубков в центральных лунках значительно ниже, чем в периферийных лунках; разница по высоте дубков вполне достоверная ($m_{dif} = 6$).

Дубки центральной лунки по числу листьев также резко отличаются от дубков периферийных лунок, на дубках центральных лунок значительно меньше листьев, чем на периферийных; разница — вполне достоверная ($m_{dif} = 6,58$).

По длине листьев дубки центральной лунки также отличаются от дубков периферийных лунок: на дубках центральных лунок листья значительно короче, чем на дубках периферийных лунок; разница — вполне достоверная ($m_{dif} = 3,08$).

Вес сухих листьев дубков центральных лунок также значительно меньше, чем вес листьев дубков периферийных лунок; разница вполне достоверная ($m_{dif} = 7,89$).

На рис. 2 представлен график динамики текущего прироста в 1956 г. дубков центральных и периферийных лунок пятилуночных гнезд. Из рисунка

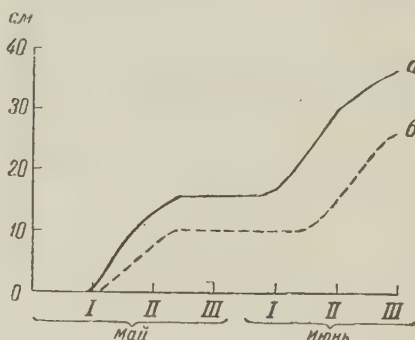


Рис. 2. Динамика текущего прироста в крайних лунках (а), в центральных лунках (б)

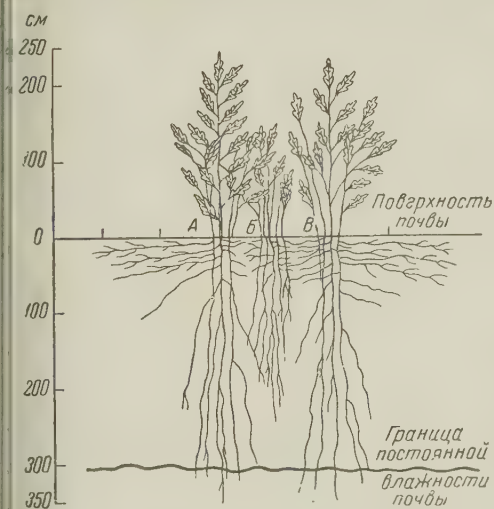


Рис. 3. Схематический вид размещения дубков в гнезде и корней в почве: А и В — крайние лунки, Б — средняя лунка

видно, что дубки центральных лунок значительно отстают в росте от дубков периферийных лунок. Объясняется это различным напряжением жизненных факторов в центре и на периферии гнезда. Это различие создано самой биогруппой в силу загущенного размещения растений в гнезде.

На рис. 3 представлено схематическое размещение дубков в гнезде — для удобства рассмотрения представлено только три лунки. Из рисунка видно, что центральная лунка зажата между периферийными лунками. Растения центральной лунки находятся в худших условиях светового довольствия, так как они затеняются растениями периферийных лунок. Корневые же системы растений центральной лунки буквально зажаты

между корневыми системами дубков периферийных лунок; они пронизаны корнями растений периферийных лунок, которые отнимают у них воду, иссушая почву. Корневая система дубков центральной лунки простирается вглубь не так далеко, как корни дубков периферийных лунок: корни периферийных лунок достигли границы постоянно влажной почвы (капиллярная кайма), корни же дубков центральной лунки не достигли этого слоя,

следовательно дубки центральной лунки во вторую половину лета нередко остаются без достаточного количества воды и страдают от почвенной засухи. К таким последствиям в отношении развития и размещения корневых систем привело размещение дубков в гнезде.

Необходимо обратить внимание на то, что в периферийных лунках гнезд дубки в 1956 г. уже начали плодоносить, в то время как дубки центральных лунок еще не плодоносят. Это и понятно, так как растения центральных лунок находятся в угнетенном состоянии и, по-видимому, должны будут в сложившихся условиях отмереть.

Как видно из приведенных данных, сложившиеся конкурентные взаимоотношения дубков в гнездах являются в данном насаждении объективным фактом. При таком способе посева дуба мы сталкиваемся с угнетением одних растений другими, или, другими словами, с внутривидовой борьбой за существование в широком дарвиновском понимании этого термина ⁽¹⁾.

Конечно, следует отметить, что периферийные дубки создают в то же время защиту для центральных дубков от суховеев и разных повреждений. Но если сопоставить пользу и вред, приносимые дубками периферийных лунок для дубков центральных лунок, то вред значительно превысит пользу, и дубки центральных лунок остаются сильно угнетенными.

Следует отметить, что это явление можно устранить, применив другой способ посева, например строчный и строчно-луночный. Этот способ посева представляет и большие производственные выгоды, так как строчные и строчно-луночные посевы лучше поддаются механизированному уходу, в то время как гнездовые посевы не поддаются механизированному уходу, требуют много ручного труда.

На основании отрицания внутривидовой борьбы у растений в свое время был предложен способ гнездовых посевов дуба под защитой сплошных посевов зерновых культур ⁽⁶⁾. Как известно, практика отвергла такой способ посева дуба, так как он не дал положительных результатов ⁽²⁾.

Вместо отрицания внутривидовой борьбы за существование необходимо изучать ее проявление в различных растительных сообществах с тем, чтобы установить закономерности этой борьбы и использовать их в практической деятельности. Знание закономерностей внутривидовых и межвидовых взаимоотношений различных древесных пород даст возможность подобрать такие породы и их сочетания, которые дадут максимум древесины на гектаре или максимальный эффект в защитном и полезащитном лесоразведении.

Приведенные в статье данные показывают, что в гнездовых посевах дуба идет жестокая внутривидовая борьба, в результате которой растения центральных лунок угнетаются и отстают в росте и развитии.

Институт леса
Академии наук СССР

Поступило
8 II 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ч. Дарвин, Происхождение видов, М., 1937. ² В. Я. Колданов, Полное защитное лесоразведение в степных и лесостепных районах Европейской части СССР, Автореферат диссертации, М., 1955. ³ С. Я. Краевой, ДАН, 24, № 27 (1939). ⁴ С. Я. Краевой, Бюлл. МОИП, отд. биол., 60, № 1 (1955). ⁵ Т. Д. Лысенко, Селекция и семеноводство, № 1—2 (1946). ⁶ Т. Д. Лысенко, Лес и степь, № 4 (1949). ⁷ Д. А. Сабинин, Внутривидовая борьба у животных и растений, М., 1947. ⁸ А. Л. Сапегин, Тр. Одесск. с.-х. селекц. станц., 6, Краткий сводный отчет за 10 лет, Одесса, 1922. ⁹ В. Н. Сукачев, Сообщ. Инст. леса АН СССР, в. 1 (1953). ¹⁰ В. Н. Сукачев, Бюлл. МОИП, отд. биол., 61, № 2 (1956). ¹¹ В. Н. Сукачев, Бот. журн., № 2 (1952).

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

П. Г. ТАВАДЗЕ

ВЛИЯНИЕ СВЕТА РАЗЛИЧНОЙ ИНТЕНСИВНОСТИ НА СОДЕРЖАНИЕ ПИГМЕНТОВ В ЛИСТЬЯХ ВИНОГРАДНОЙ ЛОЗЫ

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 29 IV 1957)

Для обоснования отдельных элементов агротехники винограда необходимо изучить реакции растения на факторы внешней среды, в частности на различную силу освещенности. Настоящая работа имела целью определение степени реагирования различных сортов винограда на силу освещенности. Для выяснения этого вопроса мы провели изучение содержания пигментов в листьях виноградной лозы. Особое внимание уделялось определению хлорофилла, как пигмента, наиболее чутко реагирующего на силу освещенности и тем самым характеризующего степень теневыносливости растения ⁽¹⁾.

Таблица 1

Влияние света на содержание пигментов* (в мг % на абс. сухое вещество) в листьях виноградных лоз

Сорт лозы	Освещенность в % от полной											
	100			50			30			15		
	хл.	кар.	кс.	хл.	кар.	кс.	хл.	кар.	кс.	хл.	кар.	кс.
Алиготе	277	62,0	8,2	359	35,4	9,5	387	40,0	7,3	388	46,6	10,4
Цоликоури	365	58,4	12,8	439	41,4	12,8	245	40,7	10,8	552	45,8	9,9
Рип. X Руп. 3309	288	16,0	2,1	439	10,1	3,4	386	8,7	2,3	463	16,8	2,2
Саперави	518	79,0	27,3	—	62,3	16,9	390	69,0	19,5	411	41,8	14,9
Ркацители	349	74,0	15,8	481	88,4	29,5	519	76,6	27,4	592	41,8	36,8
Пино фран	407	85,3	27,0	346	105,6	33,8	435	97,7	40,0	543	89,1	51,3
Крахуна	447	100,0	54,8	480	106,7	20,9	551	119,6	45,9	552	99,9	39,2
Каберне	400	56,6	31,1	339	59,9	31,5	367	50,4	36,8	411	26,1	27,3
Ганджури	266	60,2	17,2	393	74,8	39,5	330	58,3	38,9	—	37,1	41,1
Чинури	295	56,3	37,5	315	59,9	48,0	423	59,5	44,0	438	50,0	35,2
Мцване (кахури)	334	75,5	43,7	—	48,3	43,7	—	46,6	46,4	672	48,5	47,5
Будешури (красный)	264	68,2	23,1	277	63,3	26,3	372	86,8	46,4	—	65,6	39,4
Качичи	329	77,9	24,3	448	66,3	28,7	—	—	—	470	57,4	28,6
Цика	906	—	—	783	—	—	989	—	—	1023	—	—
Александрови	1159	—	—	1625	—	—	1608	—	—	1744	—	—
Хихви	941	—	—	787	—	—	737	—	—	755	—	—
Горула	1497	—	—	1498	—	—	1524	—	—	1478	—	—
Оджалеси	1132	—	—	1132	—	—	1378	—	—	1419	—	—

* Хл. — хлорофилл, кар. — каротин, кс. — ксантофилл.

Опытные растения (как в молодых, так и в полноплодоносящих насаждениях) в течение вегетации ставились в условия различной освещенности: на полное освещение (100%, на открытых местах) и частичное (50; 30; 15%). Затенение производилось марлей и регулировалось изменением числа ее слоев. Интенсивность света определялась объективным люксметром типа ОЛ-3.

Под опытом были также растения некоторых полноплодоносящих сортов винограда, у которых $\frac{2}{3}$ листьев, начиная с 25 VII, были затенены листьями побегов соседних растений. При этом наряду с уменьшением освещенности затененных листьев до 10—15% от освещенности на открытых местах мог измениться и спектральный состав света.

Рассмотрение полученных результатов опытов (табл. 1) показывает, что под влиянием различной силы освещенности резко изменяется содержание хлорофилла в листьях лозы, тогда как количество каротиноидов (каротин, ксантофилл) не испытывает больших колебаний. По мере ослабления света (до 10 — 20% от полной освещенности) содержание пигментов, в особенности хлорофилла, в листьях большинства исследованных сортов винограда как правило, повышается. Значительно повышается количество хлорофилла и в листьях, притененных листьями побегов соседних растений.

Следует отметить, что листья лозы (сорт Горула, фермировки Хейвани) притененные листьями той же лозы и освещенные всего на 1,5% от освещенности открытых мест, не хлорозировали и под конец вегетации (29 IX) содержали довольно большое количество хлорофилла (215 мг%).

Таблица 2

Влияние освещенности на прирост веществ у годовалых саженцев в течение вегетации (в граммах)

Сорт виноградной лозы	Освещенность в % от полной			
	100	50	30	15
Каберне	14,68	28,47	18,89	30,56
Алиготе	16,08	22,29	13,10	—
Мцване	20,02	36,79	13,65	18,58
Ркацители	23,99	29,22	26,43	22,00
Саперави	17,55	15,66	15,70	14,22
Цицка	26,48	24,08	25,47	—
Чинури	38,73	52,54	45,35	32,59
Александрюли	29,83	35,46	29,77	26,14
Цоликоури	29,84	33,89	31,99	28,20
Хихви	23,81	29,92	25,57	14,00
Горула мцване	25,33	21,00	33,41	22,61
Пино	20,28	18,70	16,23	17,16
Оджалеси	25,50	38,42	29,40	23,31

Резкое повышение содержания хлорофилла в листьях различных сортов виноградных лоз, находящихся в условиях значительно ослабленного освещения, несомненно указывает на большую приспособляемость винограда к такому затенению. Известно, что именно теневые листья винограда характеризуются большим содержанием хлорофилла (1).

О большой приспособительной способности виноградных лоз к различным условиям освещения говорит также и величина прироста веществ у годовалых саженцев виноградной лозы. Из табл. 2 видно,

что прирост веществ за вегетационный период у большинства испытанных сортов винограда заметно больше на рассеянном свете, особенно там, где дневной свет был ослаблен на 50%.

Опыты с полноплодоносящими виноградными лозами сорта Ркацители в условиях Кахетии (на опытной станции Института садоводства, виноградарства и виноделия Министерства сельского хозяйства ГрузССР) показали, что при частичном затенении растений увеличивается не только общий прирост вещества, но и урожай, при этом качество его не ухудшается (см. табл. 3). Вино, приготовленное европейским способом из такого урожая, получило хорошую оценку при дегустации и не уступало по вкусовым качествам винам, полученным от плодов контрольных растений.

Причину большой приспособляемости виноградной лозы к различным внешним условиям вообще, и в особенности к резкому изменению освещенности, следует искать в истории развития этой культуры. По представлениям П. А. Баранова (2), предки виноградной лозы были обитателями

Таблица 3

Влияние интенсивности света на урожай виноградных лоз сорта Ркацители

Освещенность в % от полной	Вес грозди в г	Вес 500 ягод в г	Сахаристость в %	Кислотность в г/л
100	182	1055	20,61	6,25
50	194	1205	21,71	6,40
30	174	1087	20,91	6,82

сильно освещенных солнцем открытых пространств. Только в третичном периоде виноградная лоза оказалась в непривычных для нее условиях тенистых лесов тропической и умеренной зон. Именно в этот период в борьбе за яркий свет и произошло видоизменение исходной, первобытной формы виноградного куста — он превратился в лиану. Нам кажется, что полученные нами опытные данные, частично изложенные здесь, могут послужить материалом, подкрепляющим эту гипотезу.

Вместе с тем этот материал дает основание предполагать, что в процессе борьбы за яркий свет виноградная лоза стала более или менее теневыносливой.

Выяснение потребности промышленных сортов виноградных лоз в различной силе освещения даст возможность установить наиболее приемлемые густоты посадки и формировки кустов в тесном соответствии с дозировкой света на виноградниках и максимальным использованием воздушного пространства и плодородия почвы для получения обильного высококачественного урожая винограда.

Научно-исследовательский
институт садоводства, виноградарства и виноделия
Министерства сельского хозяйства ГрузССР

Поступило
12 X 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. И. Любименко, Тр. СПб общ. естествоиспыт., **41** (1910). ² П. А. Баранов, Тр. Главн. бот. сада АН СССР, **1** (1949).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МОРФОЛОГИЯ

А. И. БРАУДЕ

О НОВООБРАЗОВАНИИ ЛИМФАТИЧЕСКИХ УЗЛОВ У БЕЛЫХ КРЫС

(Представлено академиком А. Д. Сперанским 15 V 1957)

Теоретически и практически важный вопрос о возможности новообразования лимфатических узлов приобрел в последние годы особое значение в связи с проблемами онкологии. Однако результаты соответствующих исследований (^{7, 11, 13, 14, 16-22}) очень противоречивы. Как уже ранее было указано нами (⁴), это в значительной мере объясняется стремлением решить вопрос в общей форме, без достаточно полного и всестороннего учета условий, в которых совершается регенерация. Для удовлетворительного решения указанного вопроса существенное значение имеет также сочетание макро- и микроскопических методов исследования. Между тем в ряде работ гистологическая обработка материала отсутствовала.

В настоящей работе изучена возможность новообразования лимфатических узлов после удаления ранее имевшихся парааортальных, поверхностных паховых и подмышечных. Опыты были поставлены на молодых белых крысах весом в 90—110 г. Операции производили в асептических условиях. Как правило, удаляли только самый узел, выделяя его под стереомикроскопом и стараясь минимально повредить окружающие ткани. Их нарочито травмировали несколько более интенсивно только в отдельных, оговоренных ниже опытах. Края раны тщательно зашивали, и раны заживали первичным натяжением. Всего было проведено 47 опытов. В 22 из них одновременно удаляли лимфатические узлы двух областей (например, паховой и подмышечной). На 11 крысах совмещали все три операции. Крыс забивали в срок от 3 до 45 дней после операции. Для полного выявления лимфатических узлов перед операцией и перед забоем производили интерстициальную инъекцию соответствующей области тела трипановой синью или тушью. Гистологическую обработку материала производили по ранее изложенным методам (³). В ряде случаев на серийных срезах исследовали мягкие ткани всей задней стенки живота, подмышечной и паховой областей.

Уже через 3 суток после удаления парааортальных лимфатических узлов в забрюшинной клетчатке задней стенки живота появлялось большое количество мелких очагов лимфоидного кроветворения. Подобные очаги возникали из мало дифференцированных клеток типа камбиальных в самых различных участках исследованной области. Не исключено, что в них находилось и некоторое количество лимфоцитов, мигрировавших сюда из сосудов путем диапедеза или вследствие истечения лимфы из пересеченных при выделении узлов сосудов. Важнее, однако, что наличие большого числа переходных форм от мало дифференцированных, интенсивно делящихся кариокинезом клеток к лимфоцитам, свидетельствует о новообразовании последних в очагах лимфоидного кроветворения. Появление таких очагов несомненно представляло ответную реакцию на иссечение ранее имевшихся лимфатических узлов. Эта реакция наблюдалась лишь в первые дни после операции. Одновременно с появлением очагов лимфоидного кроветворения между приводящими и отводящими лимфатическими сосудами удаленного узла развивались анастомозы различной длины. Наиболее длинные из

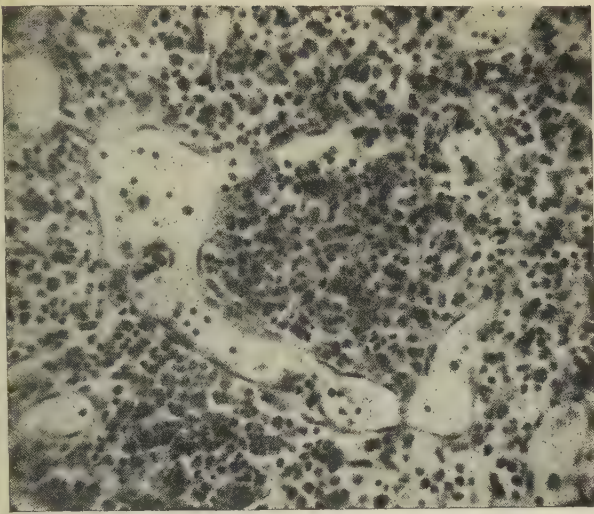


Рис. 1

Появление очага лимфоидной ткани вокруг лимфатического сосуда через 4 суток после удаления парааортального лимфатического узла. Окраска железным триоксигематейном Ганзена. 200×

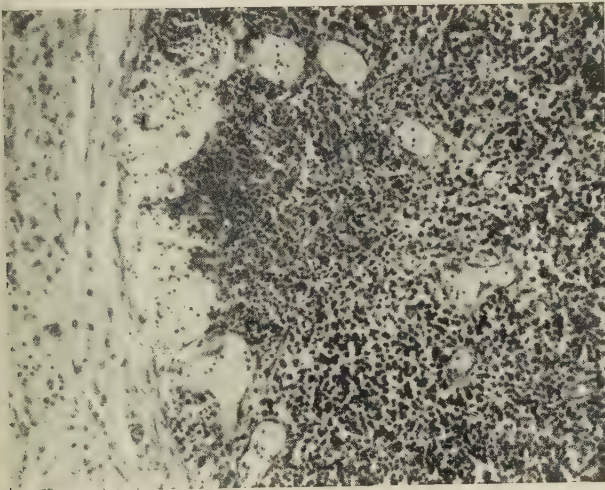


Рис. 2

Появление маргинального лимфатического сосуда и обособление вторичного узелка в новообразующемся парааортальном лимфатическом узле. Опыт продолжительностью в 10 суток. Окраска железным триоксигематейном Ганзена. 160×

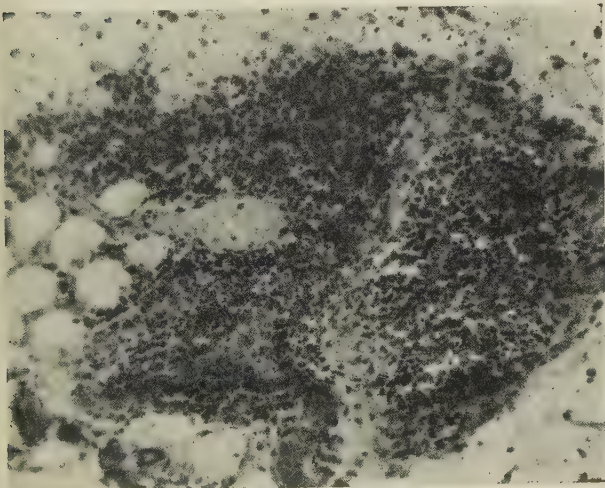


Рис. 3

Прорастание лимфатического сосуда в будущее мозговое вещество новообразующегося парааортального лимфатического узла. Опыт продолжительностью в 12 суток. Окраска железным триоксигематейном Ганзена. 320×

них соединялись с отводящими коллекторами несколько ниже уровня отхождения почечных сосудов.

Дальнейшая судьба очагов лимфоидного кроветворения была неодинакова. Подавляющее большинство их претерпевало обратное развитие и вскоре исчезало. Сохранялись лишь единичные очаги, расположенные по ходу формирующихся анастомозов лимфатических сосудов. Быстро разрастаясь, они муфтой окружали подобные анастомозы (рис. 1). Такие очаги в дальнейшем преобразовывались в лимфатические узлы, которые оказывались хорошо сформированными в среднем к 18 дню опыта. В целом этот процесс протекал аналогично детально изученному эмбриогенезу лимфатических узлов^(5, 12, 15). Новообразующиеся лимфатические узлы было легко отличить по появлению маргинального синуса (рис. 2), вращанию лимфатических сосудов с периферии к центру узла (рис. 3), формированию ретикулярной стромы синусов и тому подобным признакам. Исследование серийных срезов показало отсутствие в изученной области каких-либо преформированных мелких лимфатических узлов. Это подтвердило, что появление новых узлов связано именно с их новообразованием, а не с компенсаторной гипертрофией ранее имевшихся.

Новообразованные лимфатические узлы располагались вдоль сформировавшихся лимфатических сосудов, сопровождающих брюшную аорту и каудальную полую вену на участке начиная от места разделения аорты на общие подвздошные артерии и до уровня отхождения почечных сосудов, т. е. на всем протяжении коротких и длинных анастомозов. Исключение составляло место, где ранее находился иссеченный узел и где развивалась грануляционная ткань, хотя здесь и появлялась сеть лимфатических сосудов, как в опытах⁽¹¹⁾ и др. В разных случаях количество новообразованных лимфатических узлов и их локализация в пределах указанной области значительно варьировали. Иногда с одной стороны появлялся один, с другой — один-два лимфатических узла. В других опытах с каждой стороны новообразовывалось до четырех-пяти узлов (рис. 4). Наличие подобных вариаций легко объяснить, если учесть прогрессивные и регрессивные изменения очагов лимфоидного кроветворения: в разных случаях неодинаковое число их устанавливало связь с системой вновь возникающих лимфатических сосудов. Изложенное объясняет, почему в двух случаях новообразования лимфатических узлов не произошло.

В 4 опытах одновременно с двусторонним удалением парааортальных лимфатических узлов с одной (правой) стороны тщательно удаляли на протяжении 5—6 см соответствующие лимфатические сосуды. Противоположная сторона, на которой их сохранили, служила контрольной. Как и следовало ожидать, новообразование лимфатических узлов произошло только слева. Справа, где лимфоотток был нарушен, оно не имело места.

Итак, новообразование лимфатических узлов возможно лишь по ходу функционирующих лимфатических сосудов. Это еще раз подтверждает важнейшую формообразующую роль циркуляции лимфы для новообразования лимфатических узлов. Значение указанного фактора столь же отчет-



Рис. 4. Общий вид новообразовавшихся парааортальных (А) из подвздошных лимфатических узлов (Б) через 28 суток после операции. Инъекция тушью. 5 ×

ливо проявилось в излагаемых опытах, как и в ранее проведенном исследовании регенерации лимфатических узлов после повреждения или удаления части каждого из них ⁽³⁾. Вместе с тем, во всех опытах новообразование лимфатических узлов происходило только в пределах не поврежденной при операции жировой ткани.

В общем тождественные результаты дало удаление поверхностных паховых лимфатических узлов. Новообразующие узлы, как правило, появлялись в пределах неповрежденных тканей и поэтому зачастую располагались краниальнее удаленных в подкожной жировой клетчатке передней стенки живота. Как и в предыдущих опытах, их появление сопутствовало перестройке системы лимфатических сосудов данной области. Однотипные результаты дало удаление только самих узлов или узлов вместе с некоторым количеством окружающих их тканей. В 5 случаях, после иссечения поверхностных паховых лимфатических узлов, на протяжении 4—5 см отпрепаровывали кожу передней стенки живота, на ее внутреннюю поверхность наносили слой 2—3% раствора целлоидина, после чего кожу фиксировали на прежнем месте. В условиях развивающейся интенсивно выраженной воспалительной реакции лимфатические узлы в подкожной жировой клетчатке передней стенки живота не появлялись. Процесс рубцевания препятствовал их новообразованию.

Удаление подмышечных лимфатических узлов дало следующие результаты. В 13 случаях из 14 после иссечения внутренних подмышечных узлов наблюдали только компенсаторную гипертрофию задних подмышечных, вес которых возрастал почти вдвое (в среднем с 29 до 51,5 мг), и развитие хорошо выраженной сети лимфатических сосудов в месте повреждения. В 1 случае наряду с компенсаторной гипертрофией задних подмышечных, новообразовались два внутренних подмышечных узла. Один из них был очень небольшим, другой — несколько крупнее. После удаления задних подмышечных узлов можно было констатировать только компенсаторную гипертрофию внутренних узлов и развитие сети лимфатических сосудов в рубцовой ткани. При иссечении и задних и внутренних — новообразованные узлы появились в 3 случаях из 10, когда операционный разрез был очень экономным, длиной около 1 см. При больших разрезах регенерация не происходила. Новообразованные узлы в указанных случаях располагались несколько дистальнее ранее имевшихся в подкожно-жировом слое на границе с подмышечной областью. Инъекции и исследование серийных срезов показали, что отсутствие новообразования подмышечных лимфатических узлов при больших разрезах мягких тканей несомненно обусловлено развитием сети анастомозов лимфатических сосудов на всем их протяжении в грануляционной ткани.

Итак, даже у молодых животных, у которых регенерация происходит наиболее интенсивно ⁽¹⁰⁾, изученные лимфатические узлы новообразовывались лишь по ходу формирующихся лимфатических сосудов (I) в достаточных по размеру депо неповрежденной жировой ткани (II). Важно подчеркнуть, что исход регенерации определяется совокупностью обоих факторов, и игнорирование их приводит к необоснованным заключениям. Неудивительно, например, что в работе ⁽¹⁰⁾ не наблюдали новообразования лимфатических узлов, экстирпируя один из целой группы их и не обратив внимания на состояние области операции. Ввиду отсутствия новообразованного лимфатического узла на месте ранее имевшегося нельзя исключить возможность регенерации в атипичном месте. Существенных коррективов требует заключение ⁽¹¹⁾ о значении тщательной препаровки удаляемого лимфатического узла. Это обстоятельство имеет второстепенное значение, так как на результатах опытов сказывается состояние жировой ткани на значительно большем протяжении. Излишне специально аргументировать, что регенерация лимфатических узлов, как и других органов, зависит от индивидуальной реактивности подопытного животного. В условиях относительно быстрого новообразования парааортальных лимфатических узлов

существенной гипертрофии подвздошных узлов мы не наблюдали. Напротив, удаление внутренних или задних подмышечных узлов постоянно сопровождалось компенсаторной гипертрофией оставленных. Нет оснований считать, что наличие или отсутствие соседних с удаленным узлов само по себе может влиять на результаты опытов. Если бы дело обстояло иначе, то после удаления парааортальных лимфатических узлов их новообразования не происходило, и наблюдалась бы лишь компенсаторная реакция подвздошных узлов. Однако несомненно, что реактивная гипертрофия тех или иных лимфатических узлов при невозможности регенерации имеет важное значение, так как восстанавливает защитные механизмы на пути циркуляции лимфы. Вопрос о влиянии видовых особенностей на новообразование лимфатических узлов, как и об их появлении при некоторых заболеваниях (², ⁶) требует специальной разработки. Этому в значительной степени могут помочь тщательные патолого-анатомические наблюдения на человеке (¹, ⁷).

Выявленные закономерности намечают пути разработки мероприятий, препятствующих или способствующих новообразованию лимфатических узлов. Это определяет практический интерес полученных данных.

Центральный институт
усовершенствования врачей

Поступило
10 V 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. П. Авцын, Очерки военной патологии, М., 1946. ² Е. К. Березовская, Арх. патол., **17**, 2, 67 (1955). ³ А. И. Брауде, ДАН, **113**, № 6 (1957). ⁴ А. И. Брауде, Бюлл. эксп. биол. и мед., № 7 (1957). ⁵ Л. О. Вишневецкая, Сборн. Основы возрастной морфологии, М., 1933, стр. 25—39. ⁶ И. К. Есипова, Вопросы патологии хронических неспецифических воспалений легких, М., 1956. ⁷ J. Auché, Rev. d. Chirurg., № 49, 350 (1930). ⁸ H. Baum, Deutsch. Zs. f. Chirurg., **195**, № 4—5, 241 (1926). ⁹ K. Bayer, Zs. f. Heilkunde, № 6, 105 (1885). ¹⁰ W. J. Furuta, Am. J. Anat., **80**, № 3, 437 (1947). ¹¹ S. Groot, Deutsch. Zs. f. Chirurg., **119**, № 7, 428 (1912). ¹² T. Hellman, Handb. d. mikr. Anat. d. Menschen, **6**, T. 1, 346 (1930). ¹³ P. Heuter, Verhandl. d. Deutsch. Pathol. Gesellsch., **7**, 72 (1904). ¹⁴ J. Horii, T. Sakai, Arb. aus d. 3 Abt. d. Anat. Inst. d. Univ. Kyoto, Ser. D, H. 6, 1 (1937). ¹⁵ C. A. Kling, Arch. mikr. Anat., **63**, 575 (1904). ¹⁶ M. Ohkubo, Arb. aus d. 3 Abt. d. Anat. Inst. d. Univ. Kyoto, Ser. D, H. 5, 241 (1935—1936). ¹⁷ H. Ribbert, Beitr. z. pathol. Anat. u. allgem. Pathol., **6**, 187 (1889). ¹⁸ G. Reiffenstuhl, Arch. f. Gynæk., **187**, № 3, 375 (1956). ¹⁹ H. Rouvière, G. Valette, Physiologie du système lymphatique, 1937. ²⁰ A. G. Sanders, H. W. Florey, Brit. J. exp. Pathol., **21**, 275 (1940). ²¹ S. Teneff, Proc. verb. 15 Congr. Soc. Internat. de Chirurgie, 1953, p. 602—654. ²² A. Vercelli, Mitt. grenzb. Med. u. Chir., **23**, 42 (1911).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МОРФОЛОГИЯ

А. А. ВОЙТКЕВИЧ

**ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА АКТИВНОСТЬ ФАГОЦИТОВ
ПРИ РЕГЕНЕРАЦИИ В УСЛОВИЯХ РАЗНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ
ГОРМОНА ЩИТОВИДНОЙ ЖЕЛЕЗЫ**

(Представлено академиком Н. Н. Аничковым 29 IV 1957)

Влияние температуры на регенерацию, в частности на восстановление покровов, неоднократно являлось объектом внимания исследователей. Из условий внешней среды именно температуре принадлежит значительная роль в изменении характера основных физиологических процессов. Напомним, что адаптация организма к колебаниям температуры среды сопровождается значительными функциональными сдвигами в ряде эндокринных органов и главным образом в функции щитовидной железы.

Нам предстоит изложить здесь некоторые данные относительно процесса заживления ран в контрастных температурных условиях и при экспериментально измененной в организме концентрации гормона щитовидной железы — путем введения 6-метилтиоурацила или тиреоидина. Мы проследили продолжительность и характер заживления кожных ран у белых крыс, учитывая площадь открытой раневой поверхности и сроки полного заживления. Основное внимание было обращено на цитологическую картину раневого отделяемого. Нас интересовал вопрос, в какой мере адекватно клеточный состав раневого экссудата отражает экспериментально обусловленные температурой внешней среды и гормональным фактором общие физиологические сдвиги в организме. Напомним, что в свое время убедительно была показана связь между изменениями гистоструктуры краев раны и картины раневого экссудата в разные сроки заживления (4).

Мы использовали методику отпечатков с поверхности раны, предложенную в свое время М. П. Покровской и М. С. Макаровым (3). В последние годы эта методика получила широкое применение при изучении качественных особенностей процесса заживления экспериментальных ран в условиях разных гормональных воздействий (1, 2, 4).

Наши данные получены в результате трех методически равнозначных опытов, для проведения которых были использованы 82 половозрелых белых крысы. В каждом опыте животные в течение 10 дней до введения препаратов и весь последующий период наблюдений, будучи разделены на две основные группы, содержались при средней температуре 8,5 и 24,5°. Изменения в гормональном балансе подопытных животных мы вызывали введением метилтиоурацила (суточная доза 10 мг) или тиреоидина (ежедневно по 5 мг), причем введение препаратов начиналось за 5 дней до нанесения ран и продолжалось в течение последующего 20-дневного периода. В процессе наблюдений у каждого животного учитывалось состояние раны, ее ареал, скорость в смене основных стадий заживления, и особое внимание было обращено на клеточный состав раневого экссудата.

Через разные сроки после нанесения раны (15 × 15 мм), именно через 1, 3, 6 час. и 1, 2, 3, 4 и 5 дней, с поверхности раны брались отпечатки. С этой целью обезжиренные стерильные предметные стекла стандартным приемом прикладывались к поверхности раны; отпечаток экссудата фикси-

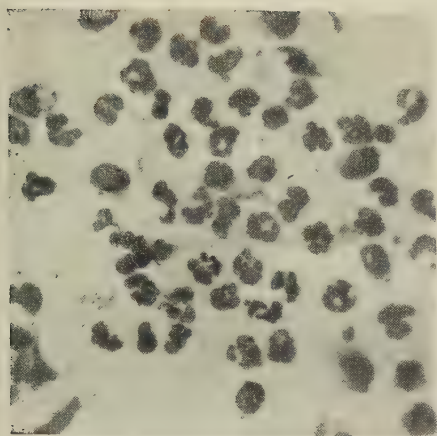


Рис. 1

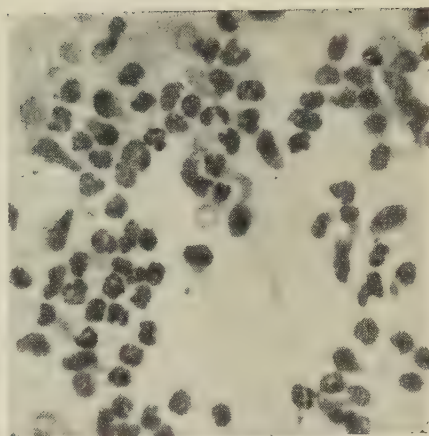


Рис. 2

Рис. 1. Микрофото отпечатка с поверхности раны контрольной крысы (через 24 часа, низкая температура). 540 X

Рис. 2. Микрофото отпечатка раневого экссудата крысы, получавшей метилтиоурацил (через 24 часа, низкая температура). 540 X

овался в смеси абсолютного спирта с эфиром и окрашивался по Романовскому. На каждом стекле в ряде полей зрения (при иммерсионном увеличении) подсчитывалось число клеток разных категорий и отмечалось состояние ядра и цитоплазмы.

Рассмотрим основные результаты опытов. У животных, не получивших препаратов, но содержавшихся в условиях контрастной температуры, отмечены характерные сдвиги в цитологическом составе раневого эксудата. Через три часа после нанесения раны отмечено начавшееся выселение нейтрофильных лейкоцитов, усиливающееся в последующие три часа. Через сутки процесс выселения гематогенных элементов в область повреждения становится более интенсивным, и отмечается реакция со стороны клеток соединительной ткани (рис. 1). Достаточно активно протекает процесс дифференцировки гематогенных полибластов. Низкая температура оказала угнетающее влияние на выселение клеток крови (как гранулоцитов, так и агранулоцитов), причем скорость дифференцировки и фагоцитарная активность тех и других была заметно ослаблена в условиях низкой температуры. Это отрицательно отразилось и на общем течении процесса заживления, особенно в середине периода наблюдений. Общая же продолжительность и сроки окончания заживления ран у животных двух температурных групп оказались близкими.

Угнетающее влияние низкой температуры на заживление ран и активность клеточных элементов в раневом эксудате наиболее сильно проявилось у тех животных, которым вводился метилтиоурацил. Под влиянием метилтиоурацила, как известно, резко уменьшается содержание тиреоидного гормона в тканях организма, снижается уровень основного обмена, усиливаются тормозные процессы в центральной нервной системе.

Укажем на наиболее значительные сдвиги в клеточном составе раневого отделяемого: выселение специальных лейкоцитов (нейтрофилов) задерживается по сравнению с контролем, появившиеся нейтрофилы очень скоро подвергаются разрушению; лимфоциты и моноциты представлены единичными экземплярами, процесс их метаморфоза в полибласты имеет место только в единичных случаях. Сильно угнетается дифференцировка полибластов из гистиоцитов, т. е. отсутствуют явления, типичные для определенных этапов заживления в норме. Единичные небольших размеров макрофаги гематогенной природы не обнаруживают присущих им (обычных в других условиях) признаков активного фагоцитоза (рис. 2). Такого рода изменения в клеточном составе раневого отделяемого, а равно и общее угнетение заживления раны, заметно смягчаются у животных, также получавших метилтиоурацил, но находившихся в условиях относительно высокой температуры.

При резком повышении уровня основного обмена, путем искусственной тиреоидизации, значительно ускоряется процесс восстановления поврежденных тканей. Положительное влияние тиреоидного гормона на заживление ран проявилось и при низкой, и при высокой температуре, хотя все же следует отметить, что при тиреоидизации стимулирующее влияние высокой температуры было более значительным, но лишь в первой половине периода заживления. Позже эта разница между «тиреоидными» сериями животных, содержавшихся при разной температуре, полностью сгладилась. В условиях тиреоидизации в картине раневого эксудата проявилась наиболее ярко реакция со стороны клеток крови. Выселение дифференцированных нейтрофилов, моноцитов и лимфоцитов здесь начиналось раньше, чем в контроле или в условиях введения метилтиоурацила; число клеток было больше.

Следующей особенностью являлось массовое вызревание полибластов тканевого и кровяного происхождения. В эту фазу интенсивность распада нейтрофильных лейкоцитов была настолько высока, что основную массу клеточных элементов в эксудате составили крупные полибласты гематогенной и гистиогенной природы. В условиях тиреоидизации подсыхание поверхности ран сопровождалось образованием плотных корочек, в результате

чего взятие отпечатков с поверхности раны в поздний период восстановления становилось уже невозможным.

Сопоставляя результаты наблюдений у животных, находившихся в разных экспериментальных условиях, мы приходим к следующему общему заключению. Температура внешней среды оказывает влияние на скорости регенерационного процесса. Низкая температура оказывает угнетающее влияние на интенсивность выселения и дифференцировку клеточных элементов в первый период восстановительного процесса. Угнетающее влияние низкой температуры оказалось более значительным в тех условиях, когда важнейшее звено регуляции основного обмена — щитовидная железа — было исключено. При экспериментальном повышении концентрации гормона щитовидной железы в организме интенсивное течение репаративного процесса уже мало изменяется при помещении животных в разные температурные условия. Таким образом, наши данные следует рассматривать в качестве нового доказательства важной роли щитовидной железы в адаптационных реакциях организма.

Воронежский
медицинский институт

Поступило
25 IV 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. И. Бухонова, Пробл. эндокринологии и гормонотерапии, 2, № 3, 81 (1956). ² А. А. Войткевич, М. Я. Сидоркина и др., Пробл. эндокринологии и гормонотерапии, 1, № 2, 20 (1955). ³ М. П. Покровская, М. С. Макаров, Цитология раневого экссудата как показатель процесса заживления ран, 1942. ⁴ Г. В. Хомулло, Научн. изв. Казахск. мед. инст., № 11, 68 (1953).

О. Я. ОСТРЫЙ и З. И. СОБИЕВА

О ФАЗОВЫХ ИЗМЕНЕНИЯХ РЕАКТИВНОСТИ ОРГАНИЗМА В ПАТОГЕНЕЗЕ ГАЗОВОЙ ИНФЕКЦИИ

(Представлено академиком А. Д. Сперанским 3 V 1957)

Изучая на протяжении последних лет патогенез газовой гангрены и изыскивая на этой основе подходы к экспериментальной профилактике и терапии, мы столкнулись с фактом, что одно и то же вмешательство оказывало различный эффект в зависимости от этапов развития заболевания (1^{-4}) и др.). Фактор времени приобретал здесь особое значение.

В процессе исследования нами было установлено, что такими вмешательствами, как новокаинизация мышц, перерезка трех основных нервов или деафферентация конечности, а также введением специфической сыворотки, можно было предотвращать в большинстве случаев развитие анаэробной инфекции при условии, если указанные вмешательства производились до или в момент заражения животных. Эти же вмешательства, проведенные через несколько часов после заражения, не только не оказывали положительного эффекта, но иногда ухудшали течение инфекционного процесса, ускоряя гибель животных.

Чтобы подойти к анализу вопроса о том, как меняется реактивность центральной нервной системы по ходу развития токсико-инфекционного процесса и нельзя ли в этом процессе также отметить какие-либо фазовые изменения, мы избрали, в качестве индикатора, реакции организма на определенные дозы кофеина и брома.

Была подобрана такая доза кофеина (кофеин-бензоат натрия), которая при внутривенном введении вызывала у крыс общее возбуждение с кратковременными судорогами. Была также установлена доза брома (бромистый натрий), которая при внутривенном введении вызывала у животных общую заторможенность и вялость.

Было установлено, что в условиях предварительного введения раствора кофеина в мышцы животного указанная судорожная доза кофеина при внутривенном введении становилась смертельной, в то время как та же доза кофеина в условиях предварительного введения в мышцу раствора брома теряла способность вызывать судороги. В свою очередь, внутривенное введение избранной дозы брома на фоне предварительного введения кофеина теряло способность вызывать угнетенное состояние у животных. Та же доза брома усиливала свое действие до появления судорожного состояния у животных при предварительном введении им в мышцы брома.

Используя этот методический прием, мы провели следующий эксперимент. 40 крыс были заражены в икроножные мышцы смертельной дозой микробной культуры септического вибриона. 20 крыс были разделены на 4 группы по 5 крыс в каждой. 1-й группе через 1 час, 2-й — через 3 часа, 3-й — через 6 час. и 4-й — через 12 час. вводилась внутривенно избранная судорожная доза кофеина. Одновременно эта же доза кофеина вводилась 5 нормальным животным (контроль).

Параллельно, на 20 остальных крысах был поставлен такой же опыт с той лишь разницей, что вместо кофеина вводилась избранная доза брома.

Контролем служили 5 нормальных крыс, которым внутривенно вводилась только избранная доза брома. В результате удалось установить, что одни и те же дозы кофеина и брома при внутривенном введении вызывали различный эффект у животных в зависимости от времени, прошедшего после заражения.

Анализ полученных результатов показал, что по ходу развития заболевания, начиная с 1-го до 12-го часа, имеет место повышение судорожного действия кофеина вплоть до смертельного исхода.

В группе животных, которым вместо кофеина вводился бром, можно было отметить небольшое повышение действия брома на 1-м часу заболевания, затем отмечалось снижение его действия на 3-м часу с последующим подъемом к 6-му и особенно к 12-му часу заболевания.

Иными словами, по ходу развития токсико-инфекционного процесса при газовой гангрене имеет место изменение реактивности высших отделов центральной нервной системы, что сказывается в эффекте от действия на организм кофеина и брома. Отмеченные изменения реактивности, как показывает опыт, связаны с теми отношениями, которые складываются в центральной нервной системе между возбуждательным и тормозным процессами.

Можно было полагать, что указанные изменения реактивности связаны с теми патогенными раздражениями, которые непрерывно поступают в центральную нервную систему из очага заражения. Такое представление вытекало из наших предыдущих опытов ^(5, 6), показавших, что развитие инфекционного процесса и процесса интоксикации происходит только в условиях сохранения афферентных нервных связей. Нарушение этих связей фармакологическими средствами (новокаин) или перерыв их хирургическим методом (деафферентация) предотвращает возможность развития токсико-инфекционного процесса при газовой гангрене.

Исходя из этих данных, можно было предположить, что сдвиг реактивности центральной нервной системы и выявление в этом процессе отдельных фаз также связаны с действием патогенных раздражений, источником которых является формирующийся очаг газовой инфекции.

Если такое представление в какой-то мере отражает существо отдельных фаз патогенеза этого заболевания, то можно было предположить, что выключение патогенных афферентных раздражений на различных фазах заболевания и, следовательно, на различных фазах измененной реактивности центральной нервной системы даст различный эффект. Для выяснения этого вопроса был поставлен следующий опыт на трех группах животных.

Таблица 1

Влияние деафферентации конечности на течение газовой гангрены в зависимости от фазы развития заболевания

Время оперативного вмешательства	Число животных		
	в опыте	пало после опыта	выжило после опыта
За 24 часа до заражения	19	4	15
Контроль	19	16	3
Через 1—1,5 часа после заражения	20	9	11
Контроль	20	16	4
Через 4—5 час. после заражения	25	14	11
Контроль	20	12	8

I группе опытных животных производилась деафферентация левой задней конечности за 24 часа до введения в мышцы этой конечности смертельной дозы микробов септического вибриона. II группе животных та же операция производилась уже через 1—1,5 часа после заражения. III группе животных деафферентация конечности производилась через 4—5 час. после заражения, т. е. на фоне уже развившегося заболевания.

Результаты этих опытов представлены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, одно и то же вмешательство оказывало различный эффект в зависимости от того, когда производился перерыв афферентных путей рефлекторной дуги конечности. Если эта операция производилась за 24 часа до заражения, то большинство животных не заболело газовой

нгреной. То же вмешательство через 1—1,5 часа после заражения уже давало меньший эффект, а деафферентация конечности через 4—5 час. после заражения уже не оказывала никакого благоприятного действия.

Результаты этих опытов говорят о том, что эффективность вмешательства зависит от состояния реактивности нервной системы на различных этапах заражения и заболевания животных.

Исходя из того, что перерыв рефлекторной дуги в афферентном звене путем перерезки всех соответствующих задних корешков спинного мозга нельзя считать полной деафферентацией, так как раздражения могут передаваться также по путям симпатической нервной системы, мы предположили, что на поздних фазах заболевания изменение реактивности нервной системы может происходить за счет этой добавочной афферентации. Закономерность такого предположения могла выясниться из специальных опытов, в которых наряду с обычной деафферентацией конечности производился бы также односторонняя десимпатизация путем удаления брюшной части симпатической цепочки. Такой опыт был нами поставлен.

Группа белых крыс была заражена минимально смертельной дозой микробов септического вибриона. Через 4—5 час. этим животным производилось одновременно с деафферентацией конечности удаление симпатической цепочки. Результаты опыта представлены в табл. 2, из которой видно,

что устранение добавочных раздражений вновь сказывается на результатах опыта. В этих условиях в опытной группе погибало в два раза меньше животных, чем в контроле.

Для выяснения, каков будет эффект от этого комбинированного вмешательства на более поздних сроках заболевания, когда реактивность центральной нервной системы претерпевает

дальнейшие изменения, был поставлен такой же опыт через 8—9 час. после заражения животных. Результаты этого опыта показали, что указанные вмешательства в этот период заболевания уже не оказывают никакого эффекта.

Таким образом, удалось выяснить, что по ходу развития заболевания нервная система животного изменяет свою реактивность в связи с действием патогенных раздражений, идущих из очага патологического процесса. Эти патогенные раздражения лежат в основе патогенеза заболевания и обуславливают фазовые изменения реактивности организма. В зависимости от этого одно и то же вмешательство может оказывать различное действие.

Вот почему при разработке подходов к экспериментальной профилактике терапии следует учитывать не только характер самого вмешательства, но и патогенетическую фазу, в которой оно может оказать соответствующий эффект.

Институт

нормальной и патологической физиологии
Академии медицинских наук СССР

Поступило
19 III 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ С. И. Лебединская, Арх. биол. наук, **41**, в. 3 (1936). ² О. Я. Острый, Проблема реактивности в патологии. М., 1954. ³ И. А. Пигалев, Сборн. тр. пам. С. Лондона, М., 1947. ⁴ Д. Ф. Плечитый, Современные вопросы общей патологии и медицины, М., 1950. ⁵ З. И. Собиева, Тез. докл. конфер. молодых ученых ст. нормальной и патологической физиологии АМН СССР, М., 1955. ⁶ З. И. Собиева, Булл. эксп. биол. и мед., № 10 (1956). ⁷ А. Д. Сперанский, Элементы построения теории медицины, М., 1935.

